



Caractérisation de films de zircone yttrée et développement d'un procédé de brasage avec du TA6V pour des applications biomédicales

Cécile Le Coadou

► To cite this version:

Cécile Le Coadou. Caractérisation de films de zircone yttrée et développement d'un procédé de brasage avec du TA6V pour des applications biomédicales. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAI041 . tel-01225077

HAL Id: tel-01225077

<https://theses.hal.science/tel-01225077>

Submitted on 5 Nov 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Ingénierie matériaux mécanique énergétique
environnement procédés production**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Cécile LE COADOU

Thèse dirigée par **Jean-Pierre SIMONATO**

Co-encadrée par **Nicolas KARST** et **Grégory LARGILLER**

préparée au sein du **Laboratoire de Récupération des Micro-
Energies (CEA-LITEN)**
dans l'**École Doctorale I-MEP²**

Caractérisation de films de zircone yttrée et développement d'un procédé de brasage avec du TA6V pour des applications biomédicales

Thèse soutenue publiquement le **2 octobre 2015**,
devant le jury composé de :

M. Sylvain DEVILLE

Docteur-HDR, St Gobain-CNRS, Cavaillon, Rapporteur

M. Frédéric BERNARD

Professeur, Université de Bourgogne, Dijon, Rapporteur

M. Jérôme CHEVALIER

Professeur, INSA-Lyon, Lyon, Examineur

M. Alain HAZOTTE

Professeur, Université de Lorraine, Metz, Examineur

M. Fiqiri HODAJ

Professeur, Université de Grenoble, Grenoble, Examineur

M. Jean-Pierre SIMONATO

Ingénieur de recherche, CEA-LITEN, Grenoble, Directeur de thèse



Remerciements

Les trois années que dure une thèse sont l'occasion de rencontrer beaucoup de personnes, qui interviennent d'une manière ou d'une autre dans l'avancement des travaux mais également dans mon quotidien. Je vais essayer ici de leur exprimer toute ma reconnaissance.

Tout d'abord, je souhaiterais remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse : Fiqiri Hodaj, président du jury, Sylvain Deville et Frédéric Bernard, tous deux rapporteurs, ainsi que Jérôme Chevalier et Alain Hazotte, en tant qu'examinateurs. Les remarques soulevées et les discussions qui s'en sont suivies m'ont été très utiles.

Cette thèse a été réalisée au CEA-LITEN de Grenoble au sein de plusieurs laboratoires et même, départements. Un équilibre a pu être trouvé grâce à trois personnes. Je tiens donc à remercier vivement mon directeur de thèse Jean-Pierre Simonato et mes deux encadrants Nicolas Karst et Grégory Largiller qui ont su créer un environnement de travail, me conseiller, m'entourer, et me faire confiance ! Merci en particulier à Greg, qui n'a pas eu peur de rentrer dans l'aventure en cours de route et qui a toujours été très disponible !

Je voudrais à présent remercier ceux qui m'ont permis d'obtenir tous ces résultats ou qui ont travaillé avec moi : Merci à Claude Chabrol et à Olivier Sicardy pour leur accompagnement sur la DRX, merci à Guillaume Bernard-Granger et Alexandre Montani pour leur aide au TEM, merci à Brice et Denis pour m'avoir prêté la dilato, merci à Julien et Valérie M. pour m'avoir formée à l'utilisation des fours, merci à Myriam pour les essais de sérigraphie, merci à Jean Leforestier pour l'ensemble de ses formations, et enfin, merci à Fabrice pour beaucoup de choses : les techniques et la patience du polissage, le MEB, les tests He et les dépannages de toutes sortes... Merci également à l'INSA Lyon et à son laboratoire MATEIS qui m'a permis d'avoir des discussions intéressantes sur le vieillissement de la zircone (Jérôme Chevalier et Laurent Gremillard) ainsi que sur l'évolution du TA6V (Juan Chafino).

Merci à tous ceux qui m'ont entourée tous les jours : Raph, Arnaud, Seb, Louis, Nico, Hélène, Pascal, Fabrice, Fred, Philippe, et avant Charles et Giovanni, mais également, Emmanuel, Helga, Ulrich, etc. J'espère que l'ambiance restera aussi bonne, les croissants aussi nombreux et que vous ne perdrez pas Arnaud à la prochaine sortie ski !

Place maintenant aux personnes qui ont partagé avec moi un peu de temps en dehors du labo...

Je voudrais remercier le CEA pour m'avoir fait rencontrer une fine équipe, via l'AS ski : Je nomme Fabrice, Jeff, Arnaud, Hélène (of course), Margaux et les autres... J'espère que vous gagnerez la Mélusine et la Pégasse cette année !

Merci d'avoir été là toujours avec le sourire, à midi (dix pour meumeu), pour les sorties montagne, l'Ekkiden ou pour l'apéro : Emeline, Hélène, Gauthier, Norah, Laurine, Alex, Nico, Célouche (bref les anciens du bat' E).

Merci à la team grenobloise pour la découverte de la via ferrata, les soirées île d'Amour ou les repas Noël des copains : Cédric et Aurélie, Flo et Tom, Céline et Christophe, Rady et Eug, Chouille, Tom, Barou et j'en oublie...

Merci aux grenoblois de « souche » : Nolz, Adrien, Raph, Brice, JB, Tib et Rémi, et à ceux qui se sont expatriés (Do, Din, JB Chaumont, Meihdi, la Scanda en vrac et tout ce qui s'en suit), avec bien sûr une spéciale dédicace à mes collocs de toujours Marie, Guilou, Ed, Toon et Greg...

Puis enfin, si on remonte aux origines, merci à vous les filles, Marine et Val, j'espère qu'on restera encore longtemps amies.

Je n'oublie pas ma famille, de Toulouse, de Bretagne ou d'ailleurs... Merci à mon grand-père et à ma mamie de m'avoir toujours poussée plus loin... Merci à ma petite maman d'avoir toujours cru en moi et puis, Merci à ma sœur de m'avoir fait tant rigoler !

Enfin, le dernier mot sera pour toi, Thomas... Merci d'être là tout simplement !

Liste des abréviations et des symboles

AFM	Microscopie à force atomique
Al	Aluminium
Al₂O₃	Alumine
ALD	Dépôt de couches atomiques (<i>Atomic Layer Deposition</i>)
b	Paramètre de l'équation MAJ, dépendant de la température
(c)	Phase cubique de la zircone
CaO	Oxyde de calcium
CeO₂	Oxyde de cérium
CET	Coefficient d'expansion thermique (en 10 ⁻⁶ K ⁻¹)
CIGS	Cellule solaire en cuivre, indium, gallium et sélénium
d	Distance interplanaire
D	Taille des cristallites
D(X)_y	Coefficient de diffusion de X dans Y
DMI	Dispositif médical implantable
DRX	Diffraction de rayons X
EBSD	Diffraction d'électrons rétrodiffusés (<i>Electron Backscattered Diffraction</i>)
EDX	Analyse dispersive en énergie (<i>Energy Dispersive X-ray spectrometry</i>)
ENrG	Fournisseur des feuilles de zircone
FIB	Sonde ionique focalisée (<i>Focused ion beam</i>)
f_m(z)	Fraction monoclinique réelle à la profondeur z
f_{m0}(z)	Fraction monoclinique supposée constante dans la zone vieillie
FSZ	Fully Stabilised Zirconia
FTIR	Fourier Transmission Infrared Spectrometry
FWHM	Largeur à mi-hauteur d'un pic de DRX (<i>Full Width at Half Maximum</i>)
FWHM_i	Composante due à l'instrument de la FWHM totale
FWHM_c	Composante due à la microstructure de la FWHM totale
HAADF	Imagerie champ noir en détection annulaire à grand angle (<i>High Angle Annular Dark Field</i>)
HRTEM	Mode haute résolution du MET
IPG	Implanted pulse generator
IRM	Imagerie par résonance magnétique
I_x	Intensité d'un pic de la phase x
J_x	Flux de particules x
K	Constante de Scherrer
k_B	Constante de Boltzmann
LED	Diode électroluminescente (<i>Light-Emitting Diode</i>)
L_{H2O}	Taux de fuite en eau, idem pour l'hélium ou l'air

(m)	Phase monoclinique de la zirconie
MAJ	Equation de Mehl-Avrami-Johnson
MEB	Microscopie électronique à balayage
MEBT	Microscopie électronique à balayage en transmission
MET	Microscopie électronique à transmission
MgO	Oxyde de magnésium
n	Ordre dans la loi de Bragg ou exposant de la loi de MAJ
Ni	Nickel
OH⁻	Ions hydroxyles
PBS	Solution saline (<i>Phosphate Buffered Saline</i>)
PIR	Proche infra-rouge
PSZ	Zirconie partiellement stabilisée (<i>Partially Stabilised Zirconia</i>)
PV	Photovoltaïque
(q)	Phase quadratique de la zirconie
Q_a	Energie d'activation
Q_{H2O}	Limite supérieure (fixée arbitrairement) d'eau dans un boîtier (en atm)
R (%)	Réflexion (totale)
R_a	Rugosité moyenne
S	Contribution du faisceau de diffraction
SJM	St Jude Medical
T (%)	Transmission (totale)
t	Temps
T	Température
TA6V	Alliage de titane avec 6 wt% d'aluminium et 4 wt% de vanadium
Ti	Titane
TiNi₃	Intermétallique du système Ti/Ni
TiNi	Intermétallique du système Ti/Ni
Ti₂Ni	Intermétallique du système Ti/Ni
Tini-50[®]	Composé commercial de TiNi
TiO_x	Oxyde de titane (ex: TiO, TiO ₂)
TZP	Zirconie stabilisée sous forme quadratique (<i>Tetragonal Zirconia Polycrystal</i>)
T_β	Température de transus du Ti ou du TA6V
UV	Ultra-violet
V	Vanadium
Vis	Visible
W_A	Travail d'adhésion
X_m	Fraction monoclinique détectée en DRX
Y₂O₃	Oxyde d'yttrium ou yttrine
3Y-TZP	Zirconie stabilisée à avec 3 mol% d'yttrine

z	Profondeur de la zone analysée en DRX
z₀	Profondeur limite entre la zone vieillie et celle non vieillie
ZrO₂	Zircone
ZrO_{2-x}	Zircone sous-stœchiométrique
ZTA	Composite zircone-alumine
α	Phase du Ti ou du TA6V
β	Phase du Ti ou du TA6V
γ_{LV}	Energie d'interface liquide/vapeur
γ_{SL}	Energie d'interface solide/liquide
γ_{SV}	Energie d'interface solide/vapeur
Δ_fH	Enthalpie standard de formation
Δp_{iH2O}	Différence initiale de la pression d'eau entre l'extérieur et l'intérieur d'un boîtier
Δ_rG	Enthalpie libre de réaction
Δ_rS	Entropie de réaction
ε	Etat moyen des microdéformations
θ	Angle de mouillage ou d'incidence en DRX, selon le contexte
λ	Longueur d'onde

Table des matières

Remerciements	i
Liste des abréviations et des symboles	iii
Table des matières.....	vii
Introduction.....	1
1. Etat de l’art	7
1.1. Cahier des charges fonctionnel du boîtier.....	7
1.1.1. Epaisseurs et géométrie.....	7
1.1.2. Herméticité et méthodes de test.....	8
1.1.2.1. Généralités	8
1.1.2.2. Espérance de vie du boîtier.....	9
1.1.3. Biocompatibilité.....	10
1.1.4. Résistance à la corrosion du milieu <i>in vivo</i>	11
1.1.5. Transparence aux rayonnements du PIR	13
1.1.6. Propriétés mécaniques.....	15
1.1.7. Choix des matériaux.....	15
1.1.8. Techniques d’assemblage.....	16
1.1.9. Dispositif envisagé.....	18
1.2. Zircone yttrée	18
1.2.1. Structure cristallographique.....	19
1.2.2. Stabilisation de la phase quadratique	20
1.2.3. Propriétés et exemples d’applications	22

1.2.4.	Le vieillissement hydrothermal	24
1.2.5.	Profil de transformation et cinétique.....	28
1.2.6.	Les couches barrières à l'eau.....	29
1.2.7.	Zircone sous-stœchiométrique.....	29
1.2.8.	Conclusion.....	30
1.3.	Titane et TA6V.....	30
1.3.1.	Structures cristallographiques.....	31
1.3.2.	Alliage de TA6V.....	32
1.3.3.	Propriétés mécaniques et influence des éléments additionnels.....	33
1.4.	Le brasage	34
1.4.1.	Généralités.....	34
1.4.1.1.	Soudage et brasage	34
1.4.1.2.	Etude des interactions.....	35
1.4.1.3.	Le brasage actif.....	37
1.4.1.4.	Diffusion solide.....	37
1.4.1.5.	Brasages Ti-ZrO ₂ étudiés dans la littérature	38
1.4.2.	Réactions et interactions au sein du système Ti-Ni-ZrO ₂	41
1.4.2.1.	Diagramme de phases de la brasure	41
1.4.2.2.	Système Ti-Ni.....	42
1.4.2.3.	Réactions d'oxydoréduction	44
1.4.2.4.	Diffusion d'oxygène.....	45
1.4.2.5.	Mouillabilité de la zircone	47
1.4.3.	Conclusion.....	48

2. Zircone.....51

2.1.	Caractérisation d'un film mince commercial de zircone yttrée.....	51
2.1.1.	Structure cristalline et état de surface	51
2.1.2.	Etat des micro-contraintes	53
2.1.3.	Etude de la dilatation lors d'un cycle thermique.....	55
2.1.4.	Propriétés optiques initiales.....	56

2.2.	Vieillissement hydrothermal	57
2.2.1.	Méthode de vieillissement, autoclave	57
2.2.2.	Estimation du vieillissement par DRX et comparaison à la norme ISO	57
2.2.3.	Evolution de la microstructure avec le vieillissement.....	58
2.2.4.	Phases et microdéformations des échantillons vieillis	62
2.2.5.	Mécanisme et modélisation du profil du vieillissement	65
2.3.	Propriétés optiques	70
2.4.	Vieillissements particuliers	71
2.4.1.	Cas de zircons sous contrainte	71
2.4.2.	Influence d'une couche barrière à l'eau	73
2.4.3.	Cas de zircons sous-stœchiométriques	76
2.5.	Conclusion du chapitre 2.....	81

3. Brasage83

3.1.	Caractérisation des matériaux de référence.....	83
3.1.1.	Caractérisation du TA6V.....	83
3.1.1.1.	Structure cristalline et état de surface.....	83
3.1.1.2.	Effet d'un cycle thermique	84
3.1.1.3.	Effet de l'oxygène sur la microstructure	88
3.1.2.	Caractérisation du nickel	89
3.2.	Etude préliminaire du brasage TA6V-Ni-ZrO ₂	90
3.2.1.	Illustration du joint de brasage idéal	90
3.2.2.	Mise en place des expériences de brasage.....	92
3.2.3.	Essais préliminaires.....	93
3.2.4.	Perspectives d'étude.....	96
3.3.	Réactions et interactions dans le système TA6V-Ni.....	97
3.3.1.	Visualisation et étude des interactions	97
3.3.1.1.	Dilatométrie	97
3.3.1.2.	Formation des intermétalliques.....	100
3.3.1.3.	Température de formation du Ti ₂ Ni	101

3.3.2.	Etude de la croissance des intermétalliques.....	103
3.3.2.1.	Diffusion solide.....	103
3.3.2.2.	Apparition de la phase liquide	105
3.3.2.3.	Croissance du Ti_2Ni en phase liquide.....	105
3.3.2.4.	Détermination des cinétiques lors de la croissance du Ti_2Ni liquide	109
3.3.3.	Effet de l'oxygène sur le système	111
3.3.4.	Résumé des étapes de croissance du Ti_2Ni	113
3.4.	Système final.....	115
3.4.1.	Effet limitant de l'épaisseur de nickel.....	115
3.4.2.	Evolution vers des épaisseurs fines.....	115
3.4.2.1.	Proposition d'un cycle thermique idéal	115
3.4.2.2.	Essais de différents cycles thermiques	116
3.5.	Conclusion du chapitre 3.....	122

Conclusion générale et perspectives..... 124

Partie Expérimentale 130

A.	Traitements thermiques	130
B.	Diffraction de rayons X (DRX).....	132
C.	Dilatométrie	136
D.	Microscopie.....	137
E.	Spectrométrie UV-Vis-PIR.....	141
F.	Test d'herméticité.....	141

Bibliographie 142

Introduction

La neurostimulation, un marché en pleine expansion

Depuis quelques années les dispositifs implantés sont de plus en plus variés, visant toutes sortes d'applications. En général, ces systèmes visent à améliorer le quotidien de patients atteints de maladies graves ainsi qu'à lutter contre les désagréments liés au vieillissement du corps humain. Parmi ces dispositifs certains sont actifs comme les neurostimulateurs (traitements contre la douleur chronique, l'incontinence, maladie de Parkinson...), les stimulateurs neuronaux (implants cochléaires et rétiniens), les stimulateurs musculaires, les stimulateurs cardiaques ou encore les défibrillateurs automatiques.

La neurostimulation est la stimulation électrique douce et contrôlée de zones spécifiques liées au système nerveux afin d'atténuer la douleur ou de reprendre le contrôle de fonctions délaissées par le système nerveux suite à une maladie. Les cinq principaux types de neurostimulation utilisés aujourd'hui sont la stimulation médullaire (permettant de lutter contre la douleur chronique), la stimulation cérébrale profonde (pour atténuer les symptômes de la maladie de Parkinson), la stimulation des racines sacrées (afin de diminuer l'incontinence), la stimulation du nerf vague (pour combattre l'épilepsie et l'insuffisance cardiaque) et la stimulation gastrique (luttant contre l'obésité).

Tableau 1: Taux de croissance annuel des principaux segments de la neurostimulation [1]

Segment d'application	Taux de croissance annuelle entre 2010 et 2018 (%)
Stimulation du nerf vague	24
Stimulation cérébrale profonde	23
Stimulation des racines sacrées	17
Stimulation électrique gastrique	12
Stimulation médullaire	12

Une étude de marché sur la neurostimulation réalisée par Global Industry Analysts, Inc [1] permet de mieux appréhender l'ampleur de ce marché en pleine expansion. Le taux de croissance du secteur est évalué à 16,3% par an entre 2010 et 2018, pour atteindre un marché de 7 milliards de dollars en 2018. Les neurostimulateurs constituent l'un des marchés les plus dynamiques au sein de l'industrie des dispositifs médicaux. Cette forte croissance s'explique par la découverte de nouvelles indications thérapeutiques pour la neurostimulation mais également par une sensibilisation croissante des médecins et chirurgiens. En 2011, la stimulation médullaire représentait à elle seule près de 60% du marché de la neurostimulation. Mais son taux de croissance annuelle n'est estimé qu'à 12% entre 2010 et 2018 alors que ceux de la stimulation du nerf vague et de la stimulation cérébrale profonde atteignent environ 24% et 23% sur la

même période. Les taux de croissance des principaux segments de la neurostimulation sont précisés dans le Tableau 1.

Les segments de la neurostimulation sont donc multiples. Les progrès réalisés permettent d'envisager de futurs domaines d'applications comme la maladie d'Alzheimer, la paralysie spasmodique, les angines de poitrine, l'anxiété, la perte de la vue, la dépression, les troubles de l'alimentation, la parésie gastrique, les migraines, la perte auditive, la neuropathie périphérique, les troubles vasculaires périphériques, les dysfonctionnements sexuels, l'apnée du sommeil ou encore les accidents vasculaires cérébraux [1].

Il s'agit d'un marché extrêmement concentré dominé par quatre acteurs principaux : Medtronic, St Jude Medical (SJM), Boston Scientific et Cyberonics. Leurs parts de marché en 2011 sont précisées dans le Tableau 2. Ce marché est essentiellement situé aux Etats-Unis (environ 73% du marché mondial).

Tableau 2: Parts de marché des entreprises de la neurostimulation

Entreprises	Parts de marché en 2011 (%)
Medtronic	58,8
St. Jude Medical	17,0
Boston Scientific	12,4
Cyberonics	4,4
Autres	7,4

Les dispositifs utilisés

Les dispositifs médicaux implantables (DMI) tels que les stimulateurs cardiaques ou les neurostimulateurs sont généralement encapsulés dans un boîtier métallique biocompatible, typiquement en titane, qui est clos hermétiquement par soudage au faisceau laser. Ce type d'encapsulation assure une excellente herméticité, afin d'une part de protéger les composants encapsulés contre les attaques par les tissus ou fluides biologiques, et d'autre part de protéger le corps du patient contre les éléments encapsulés pouvant être toxiques ou du moins non biocompatibles.

La taille des boîtiers implantés dépend de l'application, mais la tendance est à la miniaturisation. Des entreprises telles que Bion [2]–[4], Medtronic [5] ou SJM [6] travaillent depuis plusieurs années sur de nouveaux dispositifs implantables moins invasifs. Un nouveau stimulateur cardiaque développé par SJM (NanostimTM, Figure 1) a obtenu le marquage CE en 2013 pour une mise sur le marché en Europe. Cet objet fait partie de la nouvelle génération de stimulateurs cardiaques qui sont implantés directement dans le cœur, il mesure un peu plus de 4 cm de long et a un volume de 1 cm³.

Les dispositifs de neurostimulation étant des dispositifs actifs ils nécessitent une source d'énergie pour fonctionner. Différentes solutions existent : le transfert d'énergie par couplage inductif (sans utiliser de batterie), les batteries primaires et les batteries secondaires.

Les batteries primaires doivent être renouvelées par opération chirurgicale, comme ce qui est pratiqué aujourd'hui pour les batteries des stimulateurs cardiaques. Les batteries secondaires peuvent être rechargées par couplage inductif [7], elles doivent être également régulièrement renouvelées (tous les 2 à 7 ans). D'autres méthodes permettant de recharger des implants sont étudiées dans la littérature, on peut notamment citer les modules photovoltaïques (PV) (les rayons infra-rouges traversant la peau) [8], [9], les systèmes piézoélectriques [10] ou encore la récupération d'énergie chimique (comme le glucose [11]) ou thermique [12]). Le type de recharge doit être choisi en fonction de l'utilisation et de la localisation du système.



Figure 1: Le nouveau stimulateur cardiaque Nanostim™ de St Jude Medical [6]

La stimulation cérébrale profonde

La neurostimulation profonde cérébrale permet par exemple de lutter contre la maladie de Parkinson, grâce à des impulsions électriques délivrées par l'intermédiaire d'électrodes insérées dans des zones spécifiques du cerveau des patients. Pour alimenter les électrodes, une batterie est encapsulée avec l'ensemble de l'électronique d'interface dans un boîtier, nommé *implanted pulse generator* (IPG) en anglais. A l'heure actuelle, ce boîtier en titane est relativement volumique, de l'ordre de 30 cm³ [13] (Figure 2 (b)). Les plus récents ont un volume plus faible : 18 cm³ pour le Brio™ rechargeable IPG de SJM, ayant obtenu le marquage CE en 2009 [14] et 22 cm³ pour l'Activa® RC Model 37612 de Medtronic, ayant obtenu le marquage CE en 2008 [15]. En raison de son volume, ce stimulateur est généralement placé sous la clavicule du patient. Un câble d'extension permet de relier le stimulateur aux sondes électrodes en longeant le cou du patient, de manière interne (Figure 2 (a)).

Cette technique d'implantation, quoique usuellement employée, présente certains inconvénients. En premier lieu, le câble d'extension a tendance à se rompre car il est soumis à de fortes contraintes liées aux mouvements incessants du cou [16]. Cela nécessite alors une intervention chirurgicale supplémentaire,

plus ou moins complexe en fonction de la zone de rupture, et qui engendre automatiquement des risques pour le patient. Un tunnel fibrotique peut se créer progressivement autour de ce câble réduisant ainsi la mobilité du patient au niveau du cou.

Le second point concerne le confort du patient. En effet, le volume du boîtier du stimulateur est relativement important. Cela occasionne des gênes physiques chez certains patients.

Enfin, de par sa structure, un IPG tout titane comportant un moyen de recharge par induction peut présenter des interactions magnétiques lors de certains examens médicaux (par exemple l'IRM). Cet aspect peut s'avérer particulièrement contraignant selon les pathologies du patient.

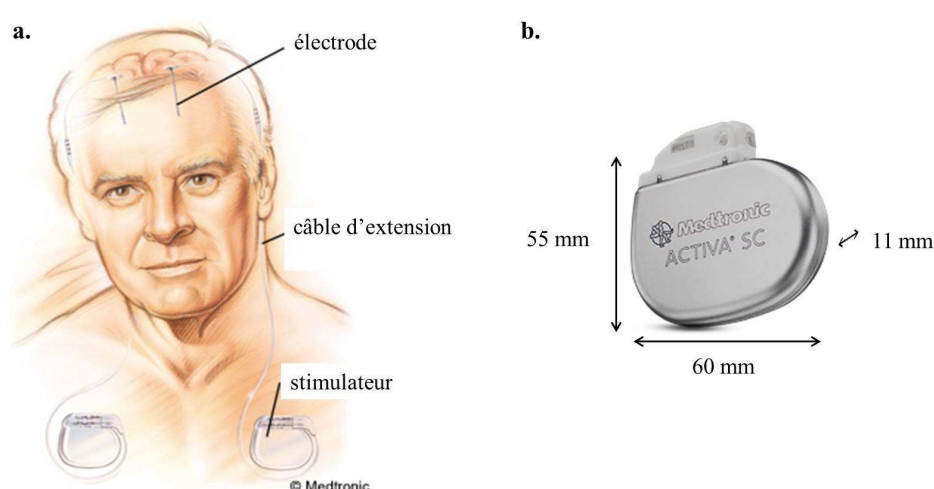


Figure 2: (a) Schéma d'implantation d'un dispositif pour la neurostimulation profonde et (b) Photographie du neurostimulateur Activa® SC modèle 37602 de Medtronic [13]

Le projet, auquel ce travail de thèse participe, consiste à élaborer un dispositif de neurostimulation qui ne présenterait pas ces inconvénients. En s'appuyant sur un cahier des charges spécifique (présenté au Chapitre 1), un boîtier ultrafin a été imaginé. Il peut ainsi venir se loger au plus près des électrodes, directement sous le scalp (entre l'os de crâne et la peau). Le câble nécessaire pour faire le lien entre le stimulateur et les électrodes est ainsi de faible longueur et reste localisé au niveau de crâne, dans une zone sans muscle, et non plus au niveau du cou, où il était soumis à des mouvements répétés (Figure 3).

Afin d'éviter le fraisage de l'os crânien, l'épaisseur ne devra pas dépasser 5 mm (épaisseur courante pour les implants cochléaires [17]). Les dimensions en surface sont moins contraignantes, à condition que le boîtier puisse se conformer au rayon de courbure du crâne du patient. Un tel boîtier permet d'éviter les désagréments liés à un dispositif massif sous claviculaire.

Dans le but de supprimer les interactions magnétiques lors d'examens médicaux comme l'IRM, le boîtier imaginé n'est plus entièrement en titane mais comporte une partie en céramique. Ce changement de matériau permet en outre d'envisager en second moyen de recharge : l'énergie des rayonnements du proche infra-rouge (PIR) récupérée par des modules photovoltaïques (PV) placés dans le boîtier serait en effet suffisante pour recharger des micro-batteries.

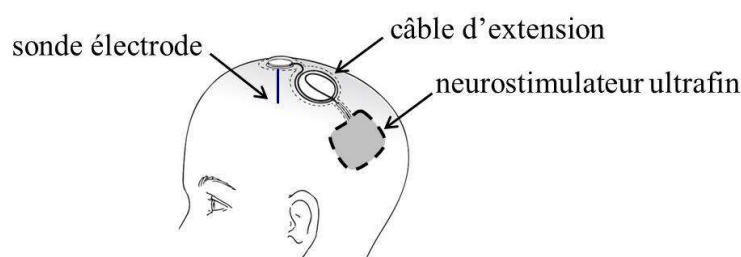


Figure 3: Neurostimulateur implantable sous le cuir chevelu

L'objectif de ce manuscrit est d'étudier les matériaux et les procédés d'assemblage qui ont été sélectionnés pour élaborer le boîtier ultrafin. Cette étude permettra de statuer quant à la faisabilité d'un tel boîtier mais elle pourra également être utile à d'autres projets du biomédical présentant des similitudes.

La biocompatibilité et la tenue dans le temps de chacun des constituants et de l'ensemble du boîtier doivent être assurées. Cet aspect du projet nécessite plusieurs campagnes de tests (mécaniques, de biocompatibilité *in vitro* et *in vivo*, etc.), qui s'effectueront en fonction de la maturité du projet. Cependant, un premier point est abordé ici via l'étude poussée du vieillissement hydrothermal des feuilles de zircone utilisées dans nos travaux.

Afin de parvenir à la réalisation d'un tel boîtier, il est nécessaire d'adapter les procédés d'assemblage aux matériaux choisis mais aussi à leur épaisseur. Un travail important d'expérimentation et de compréhension a donc été mis en place afin d'établir la trajectoire de mise en forme de l'ensemble et de mesurer l'impact des différents phénomènes physico-chimiques sur la réalisation de la jonction brasée.

Nous présentons dans ce manuscrit les résultats obtenus au cours de ces travaux de thèse à travers trois chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une revue de l'état de l'art. Sa première partie concerne la description de certaines propriétés inhérentes aux boîtiers implantables. C'est en essayant de répondre au mieux à ce cahier des charges que nous avons abouti à la conception d'un boîtier cylindrique ultrafin, composé de zircone et de TA6V. Ces deux matériaux sont ensuite présentés, une attention particulière ayant été portée à la description du vieillissement hydrothermal de la zircone, telle qu'elle est étudiée dans la littérature, en mettant en avant les causes et le mécanisme de ce phénomène. Enfin, le procédé de brasage et les phénomènes qu'il met en jeu sont décrits de manière générale. Puis les différentes techniques rapportées par la littérature pour braser TA6V et zircone sont rapportées. C'est en se basant sur

ces études que nous avons choisi d'effectuer un brasage grâce à un apport en nickel et à la création de Ti_2Ni par diffusion. Les réactions pouvant avoir lieu au sein du système TA6V-Ni-ZrO₂ sont donc étudiées, ce qui permet de souligner les difficultés à envisager et surtout de connaître l'interface à réaliser entre la zircone et le TA6V.

Le second chapitre se focalise sur la caractérisation des feuilles de zircone et sur l'étude du vieillissement hydrothermal de celles-ci. Nous avons particulièrement étudié ce phénomène de dégradation sur des feuilles libres en affinant la compréhension du profil de transformation. Une étude a également été réalisée sur des feuilles en flexion, des feuilles protégées contre l'eau par des couches barrières ou encore sur des feuilles rendues sous-stœchiométriques afin d'être plus proche des conditions dans lesquelles seront utilisées ces feuilles au moment de l'implantation du boîtier.

Le troisième chapitre est quant à lui consacré au développement du procédé de brasage TA6V-Ni-ZrO₂. Ce développement s'appuie tout d'abord sur la caractérisation des matériaux employés et en particulier de leur comportement lors d'un cycle thermique. Des essais préliminaires, réalisés avec les matériaux fins qui seront employés pour le boîtier, ont permis de mettre en avant des difficultés qui n'avaient pas été relevées par les études précédentes. En effet, les faibles quantités de matière utilisées pour notre boîtier donnent un rôle de première importance à la cinétique des phénomènes de diffusion. Suite à ces observations, une étude a été menée sur le système TA6V-Ni afin d'étudier la diffusion du nickel et la croissance des intermétalliques, en fonction de la température. Les cinétiques de croissance du Ti_2Ni ont ainsi pu être calculées tant en phase solide qu'en phase liquide. Ces résultats ont ensuite été utilisés dans le cadre de l'élaboration d'un boîtier ultrafin. La réussite d'un tel brasage, quoique délicate, confirme l'intérêt de ce type d'étude dans la mise en place d'un cycle thermique adapté.

1. Etat de l'art

1.1. Cahier des charges fonctionnel du boîtier

Les matériaux choisis pour réaliser le boîtier imaginé et décrit précédemment doivent répondre à un cahier des charges qui sera détaillé dans cette partie. Certaines de ces propriétés sont indispensables : la biocompatibilité, la résistance longue durée dans le milieu *in vivo* et une très bonne herméticité. D'autres sont plus secondaires mais permettent de différencier les matériaux les uns des autres et de sélectionner les plus appropriés au projet, notamment la transparence aux rayons du proche infra-rouge (PIR), les épaisseurs, les prix et certaines propriétés mécaniques. L'ensemble de ces caractéristiques sera abordé dans cette partie.

1.1.1. Epaisseurs et géométrie

Il est évident que des dispositifs moins invasifs présentent d'importants atouts à la fois pour le patient et le chirurgien, c'est pourquoi certaines entreprises du marché de la stimulation cérébrale profonde cherchent à miniaturiser les boîtiers des stimulateurs, selon différentes approches. Nous avons réfléchi à la géométrie qui permettrait à un stimulateur d'être implantable au plus proche de la zone à stimuler, c'est-à-dire au plus proche du cerveau dans le cadre de la stimulation cérébrale profonde. Contrairement à Bion et SJM qui ont élaboré des stimulateurs cylindriques allongés, une géométrie de cylindre aplati avec un diamètre important a été choisie. Cette géométrie permet d'avoir une épaisseur fine afin de pouvoir implanter le stimulateur sous le scalp, tout en conservant une surface importante permettant de loger les batteries, l'électronique et le système de recharge. Les discussions avec des neurochirurgiens ont permis de fixer le diamètre de notre système à environ 5 cm et l'épaisseur à quelques millimètres (typiquement inférieure à 5 mm), permettant une implantation dans une zone à faible rayon de courbure sur le crâne (Figure 4). Le boîtier aura un volume interne compris entre 1 et 2 cm³.

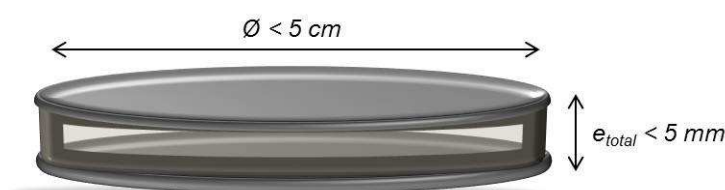


Figure 4: Schéma du boîtier proposé

1.1.2. Herméticité et méthodes de test

1.1.2.1. Généralités

Le milieu *in vivo*, très humide et corrosif, est extrêmement agressif. Il convient donc d'éviter tout contact entre les éléments électroniques encapsulés et les fluides corporels afin de prévenir la corrosion. De plus, le patient doit également être protégé contre les éléments potentiellement non biocompatibles encapsulés dans le dispositif. Pour ces deux raisons, l'herméticité d'un boîtier implantable est primordiale.

La corrosion est favorisée quand trois monocouches d'eau liquide se superposent à l'intérieur du dispositif, cela arrive d'autant plus vite que le volume du dispositif est faible. Pour anticiper ce phénomène, des tests d'herméticité ont été mis en place.

Lors d'une mesure d'herméticité, un taux de fuite est mesuré en $\text{atm.cm}^3.\text{s}^{-1}$ (ou en mbar.L.s^{-1}). Ce taux de fuite est une indication permettant d'évaluer ensuite l'espérance de vie du boîtier en prenant également en compte son volume.

La notion de perméabilité (en $\text{kg}.\text{(s.m.Pa)}^{-1}$) est également utilisée pour décrire les matériaux en fonction de leur résistance à la diffusion. Leur durée de vie théorique apparaît ainsi en fonction de leur perméabilité et de leur épaisseur. Les valeurs exactes dépendent de l'espèce diffusante, cependant des ordres de grandeurs sont précisés sur le graphique (Figure 5) élaboré par F. Seigneur [18].

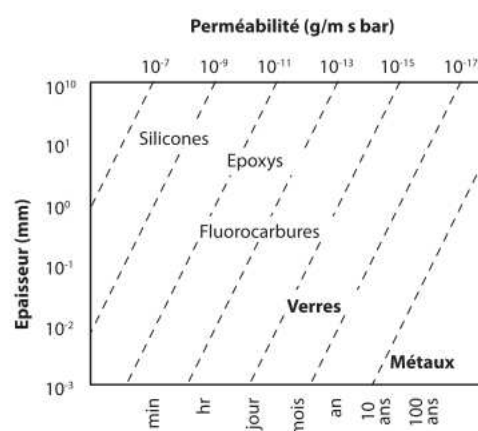


Figure 5: Perméabilité des différentes catégories de matériaux [18]

Différentes normes ont été établies pour la majorité des tests d'herméticité. Plusieurs tests sont décrits dans la norme MIL-STD-883 méthode 1014.10, dont les caractéristiques ont été adoptées par le monde du biomédical [19]. Des normes spécifiques existent pour le test à l'hélium : MIL-STD-883H méthode 1014.13, pour le test radioactif : MIL-STD-883H et pour la détection optique : MIL-STD-883H.

Le test à l'hélium est la méthode la plus couramment employée. Le taux de fuite minimal mesurable avec cette méthode est estimé à 10^{-9} - 10^{-10} $\text{atm.cm}^3.\text{s}^{-1}$ [20] et le volume minimal sur lequel cette méthode peut être employée est de $0,01 \text{ cm}^3$ [20], [21]. Une variante du test hélium, la détection par accumulation,

permet des mesures plus fines : jusqu'à $3 \cdot 10^{-13} \text{ atm.cm}^3.\text{s}^{-1}$ [20], [22]. Mais cette méthode n'est pas encore très répandue et les limites concernant les faibles volumes ne sont pas connues. Pour des volumes plus faibles, d'autres méthodes ont été mises au point. Ces tests ne sont pas (encore) normalisés car il s'agit de pistes exploratoires. On pourra citer notamment l'utilisation du FTIR (*Fourier Transmission Infrared Spectrometry*) [21], le test d'oxydation du cuivre [23], [24] ou encore l'analyse de gaz résiduels.

Le test hélium pourra être utilisé lors de l'élaboration du boîtier. En revanche, une fois le boîtier scellé et rempli des différents composants, le volume interne sera certainement trop faible pour continuer à employer cette méthode. Il faudra alors se tourner vers une des nouvelles méthodes citées ci-dessus.

1.1.2.2. *Espérance de vie du boîtier*

L'équation suivante permet de relier le taux de fuite à l'espérance de vie en fonction du volume du boîtier. C'est cette espérance de vie qui doit être quantifiée dans notre cahier des charges :

$$t = -\frac{V}{L_{H_2O}} \times \ln\left(1 - \frac{Q_{H_2O}}{\Delta p i_{H_2O}}\right)$$

Avec t le temps d'espérance de vie en s, V le volume du boîtier en cm^3 , L_{H_2O} le taux de fuite d'eau en $\text{atm.cm}^3.\text{s}^{-1}$, Q_{H_2O} la limite supérieure d'eau dans le boîtier en atm, $\Delta p i_{H_2O}$ la différence initiale de la pression d'eau entre l'extérieur et l'intérieur du boîtier. Tous ces paramètres sont d'ores et déjà fixés dans notre cas :

- Les normes fixent à 5000 ppm la limite maximale d'eau dans un boîtier. En effet, au-dessus de cette valeur, l'eau commence à se condenser (pour une température de 0°C) comme indiqué sur le nomographe, Figure 6. Q_{H_2O} est donc usuellement fixée à $5 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$.
- La pression de vapeur saturante est de 0,061 atm dans le corps humain. En supposant qu'aucune molécule d'eau ne soit présente dans le boîtier à l'état initial, on a $\Delta p i_{H_2O} = 0,061$.
- Le taux de fuite L_{H_2O} peut être relié au taux de fuite d'hélium L_{He} ou au taux de fuite d'air L_{air} par les relations : $L_{H_2O} = 0,471 \times L_{He}$ et $L_{H_2O} = 1,263 \times L_{air}$. L_{He} et L_{air} sont mesurés par une des méthodes citées plus haut.

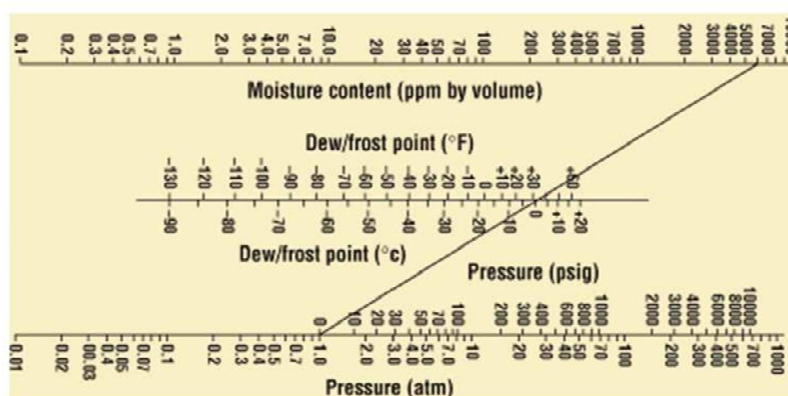


Figure 6: Nomographe de l'eau

L'ensemble de ces valeurs permet de calculer les taux de fuite qu'il faut atteindre pour obtenir l'espérance de vie souhaitée. Des taux de fuite maximum ont été calculés pour des volumes de boîtier (vides) dans le cas d'une espérance de vie de 10 ans. Ils sont précisés dans le Tableau 3.

Tableau 3: Taux de fuite à atteindre en fonction du volume pour une espérance de vie de 10 ans.

Volume (cm ³)	L _{eau} (atm.cm ³ .s ⁻¹)	L _{air} (atm.cm ³ .s ⁻¹)	L _{He} (atm.cm ³ .s ⁻¹)
0,1	2,71·10 ⁻¹¹	2,15·10 ⁻¹¹	5,76·10 ⁻¹¹
0,8	2,17·10 ⁻¹⁰	1,72·10 ⁻¹⁰	4,61·10 ⁻¹⁰
1,0	2,71·10 ⁻¹⁰	2,15·10 ⁻¹⁰	5,76·10 ⁻¹⁰
1,5	8,14·10 ⁻¹⁰	6,44·10 ⁻¹⁰	1,73·10 ⁻⁹
2,0	1,09·10 ⁻⁹	8,59·10 ⁻¹⁰	2,30·10 ⁻⁹

1.1.3. Biocompatibilité

Un biomatériau est un « matériau naturel ou de synthèse pouvant être introduit dans des tissus vivants, en particulier comme composant d'un dispositif médical » [25].

De par la nature du projet, la biocompatibilité est un critère important. La norme ISO 10993 est la référence permettant de qualifier la biocompatibilité d'un système médical. Elle concerne l'évaluation biologique des dispositifs médicaux, notamment la génotoxicité, la cancérogénicité, les interactions avec le sang, la cytotoxicité *in vitro*, les irritations et globalement, les différents effets locaux ou généralisés dus à l'implantation d'un dispositif. Certains de ces critères peuvent être validés par des tests *in vitro* mais pour d'autres le passage à l'expérimentation sur l'animal est indispensable. La plupart de ces tests doit se faire auprès d'organismes qualifiés.

La biocompatibilité du système final devra donc être évaluée *in fine*, cependant un choix préliminaire s'appuyant sur des études existantes et reconnues permet de travailler avec des matériaux qualifiés biocompatibles.

Les céramiques telles que l'alumine (Al_2O_3) ou la zircone (ZrO_2) sont connues et couramment utilisées pour leur biocompatibilité, notamment pour des prothèses implantables ou des implants dentaires [26]. La zircone a par exemple été envisagée comme matériau pour des implants biomédicaux depuis 1969 [27].

Beaucoup de matériaux métalliques sont biocompatibles. Les plus courants dans le biomédical sont le titane et certains de ses alliages, notamment le TA6V (comportant 6 wt% d'aluminium et 4 wt% de vanadium), les aciers inoxydables (l'acier 316L étant le plus courant), les alliages à base de cobalt et de chrome, comme le vitallium, le tantale ou encore le niobium sont également utilisés [28]–[30].

Enfin, dans certains cas, des polymères peuvent être employés (par exemple pour favoriser la croissance osseuse ou pour finaliser une encapsulation).

1.1.4. Résistance à la corrosion du milieu *in vivo*

La résistance à la corrosion et plus largement la stabilité à long terme sont des caractéristiques que doivent présenter les matériaux à implanter.

Les céramiques alumine et zircone sont connues pour être relativement stables et inertes (lorsqu'elles sont non poreuses) [26], bien qu'un vieillissement hydrothermal à basse température soit connu chez la zircone.

Dans leur ensemble, les polymères se dégradent relativement rapidement sous l'effet corrosif des fluides corporels. Un polymère peut avoir un effet bioactif, qui n'est pas souhaitable ici, mais il peut aussi permettre d'enrober le boîtier afin d'arrondir certains angles et de protéger initialement les surfaces lors de la manipulation par le chirurgien et les autres acteurs.

Du point de vue de la corrosion, l'utilisation de métaux dans le biomédical est critique. En effet, les fluides biologiques constituent un milieu très corrosif, qui peut de manière simplifiée être assimilé à une

solution saline contenant environ 0,9% de NaCl. La valeur moyenne du pH dans le corps est de 7,4. Les métaux utilisés doivent donc présenter une forte résistance à la corrosion dans le milieu *in vivo*, en plus de leur biocompatibilité.

Le comportement des matériaux est étudié dans une solution tampon saline imitant les fluides corporels, comme par exemple la solution de Hank de pH = 7,0-7,4 ou la solution PBS (pour *phosphate buffered saline*) de pH = 7,4. Leur composition est précisée dans le Tableau 4. Ces solutions sont représentatives des fluides du corps humain avec un pH normal, néanmoins ce pH peut être perturbé (par exemple lors d'opérations chirurgicales) et varier entre 5,5 et 7,8 [29].

Tableau 4: Compositions chimiques (en grammes) pour 100 ml de solution tampon

Solutions (100 ml)	NaCl	KCl	CaCl ₂	MgSO ₄ 7H ₂ O	MgCl ₂ 6H ₂ O	Na ₂ HPO ₄ 2H ₂ O	KH ₂ PO ₄	glucose	NaHCO ₃
Hank	0,8	0,04	0,014	0,01	0,01	0,006	0,006	0,1	0,035
PBS	0,8	0,02				0,144	0,024		

Tableau 5: Potentiels de corrosion de métaux biocompatibles dans une solution de Hank [29]

Métaux	Potentiels de corrosion (V)
FeCrNiMo (316L)	0,2-0,3
CoCr (par moulage)	+0,42
CoNiCr (forgé)	+0,42
TA6V	+2,0
Ti pur commercial	+2,4
Ta pur commercial	+2,25
Nb pur commercial	+2,5

Lors de tests en solution de Hank, les potentiels de corrosion de différents métaux biocompatibles ont été établis. Ils sont repris dans le Tableau 5. Les métaux les plus résistants à la corrosion sont le titane pur, le TA6V, le niobium et le tantale. En effet, ils ont tous quatre un potentiel de corrosion supérieur ou égal à +2 V. Leur excellente résistance à la corrosion est due à l'existence d'une couche de passivation très stable. Il faut cependant envisager le cas où cette couche serait détériorée, par exemple lors d'une opération chirurgicale ou à cause de frottements répétés (usure). Or, ces quatre métaux ont un temps de

repassivation inférieur à 50 ms dans une solution à 0,9% de NaCl [29] et n'ont pas le temps de s'oxyder dans le volume.

1.1.5. Transparence aux rayonnements du PIR

La recharge des batteries des systèmes implantables se fait généralement par induction, en particulier pour les applications de neurostimulation. Cela nécessite un module externe et une bobine placée dans le boîtier implanté. Cette méthode est simple et bien maîtrisée, son principal inconvénient vient des contre-indications à certains examens, comme l'IRM (imagerie par résonance magnétique). En effet des interactions magnétiques entre le boîtier et l'instrument peuvent créer des artefacts de mesures ou des courants de Foucault, et ainsi échauffer le dispositif. Cela peut avoir un impact néfaste sur le patient, en particulier lorsque le dispositif est placé au niveau du cerveau. Pour pallier ce défaut, de nouveaux modes de recharge sont à l'étude. La peau étant relativement transparente aux longueurs d'ondes situées dans le proche infra-rouge ($\lambda \approx 800-1300$ nm) [31], la recharge d'une batterie grâce à des modules photovoltaïques convertissant cette lumière en électricité a été envisagée.

Des études préliminaires ont été menées au sein de notre équipe en plaçant des modules photovoltaïques CIGS (en cuivre, indium, gallium et sélénium) sous des peaux de porc de quelques millimètres d'épaisseur. Comme indiqué Figure 7, ces études sont représentatives des taux de transmission sous la peau humaine.

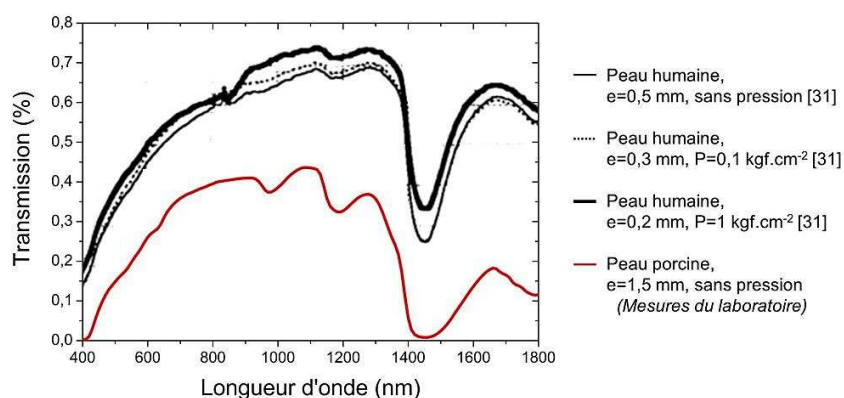


Figure 7: Taux de transmission à travers des peaux humaines et porcines de différentes épaisseurs et sous des pressions variées [31]

Des essais ont alors été réalisés sur un montage complet photographié à la Figure 8 (a) : l'énergie d'une diode électroluminescente (LED) émettant à 850 nm à travers une peau de porc est convertie par un micro-module CIGS afin de recharger une micro-batterie. L'efficacité de la transmission transcutanée d'énergie infra-rouge est d'environ 10% (en tenant compte du rendement de la LED, de la transmission à travers la peau de porc et du rendement d'un micro-module CIGS). Un exemple de recharge peut être visualisé Figure 8 (b).

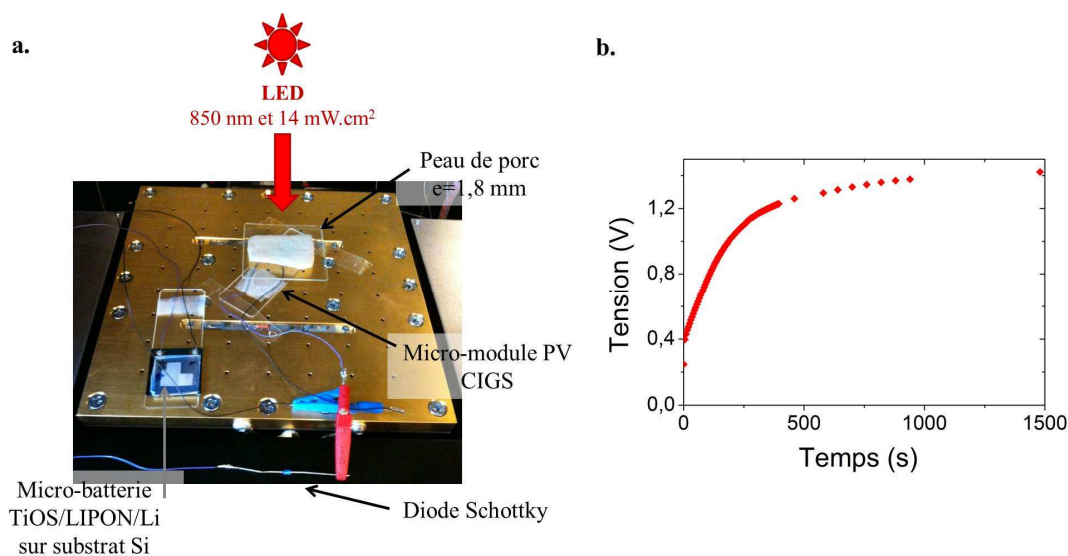


Figure 8: (a) Montage complet pour charger une micro-batterie à partir d'une LED ($\lambda=850$ nm). (b) Charge de la micro-batterie en fonction du temps d'exposition à la LED de la figure (a).

De manière générale, l'autonomie de la source d'énergie implantée ainsi que sa durée de recharge peuvent être calculées à partir des données suivantes :

- La puissance moyenne consommée par un neurostimulateur de stimulation cérébrale profonde est comprise entre 100 μ W et 4 mW [32]
- La source d'énergie utilisée est un empilement de cinq micro-batteries de densité d'énergie 5 mW.h.cm⁻².
- La puissance infra-rouge émise par le dispositif d'éclairage externe est estimée à 50 mW.cm⁻², étant donné l'efficacité calculée ci-dessus, elle n'est plus que de 5 mW.cm⁻² à la sortie du module CIGS. L'exposition maximale aux PIR autorisée est de 400 mW.cm⁻² pendant 8 h à 850 nm.
- L'influence de la surface du dispositif est évaluée au Tableau 6.

Tableau 6: Influence de la surface d'un dispositif implantable sur l'autonomie et la recharge de micro-batteries à partir d'un micro-module CIGS

	Surface de la source d'énergie implantée (cm ²)	Autonomie de la source d'énergie implantée	Durée de la recharge
Dispositif 1	30	37 h – 62 j	1 h
Dispositif 2	3	3h 42 min – 6 j	1 h

Ces essais permettent donc de conclure que le mode de recharge PV est envisageable à travers la peau humaine. Cependant, il faut pour cela que le boîtier qui contient les modules PV présente une surface suffisante et une certaine transparence aux longueurs d'onde PIR, ce qui est le cas des céramiques mais pas du titane et des autres métaux. De plus, les céramiques laissent également passer les radiofréquences [33], ce qui permet d'envisager un boîtier avec deux modes de recharge : par induction ou par photovoltaïque. L'utilisation d'une céramique dans l'élaboration du boîtier semble donc être un avantage certain.

1.1.6. Propriétés mécaniques

Les principales caractéristiques physiques des matériaux biocompatibles et pouvant théoriquement résister plusieurs années dans le corps humain sont résumées au Tableau 7. Parmi elles, sont précisés les coefficients d'expansion thermique (CET) ainsi que la propension à capter l'oxygène (élément actif ou non). Ces caractéristiques peuvent avoir un impact direct sur les propriétés de l'assemblage dans son ensemble et seront commentées plus loin.

Tableau 7: Caractéristiques physiques de ZrO₂, Al₂O₃, TA6V, Ti, Ta et Nb [25], [34]–[40]

Matériaux	Module d'Young (GPa)	Limite d'élasticité (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	CET (10^{-6} K^{-1}) entre 0 et 100°C	Elément actif	Ténacité (MPam ^{1/2})
ZrO₂	200	-	900-1200	10	Non	5,4
Al₂O₃	380	-	400-600	8	Non	4,2
TA6V	115	900	900-990	9,0	Oui	-
Ti	100-110	170-240	240-330	8,5	Oui	-
Ta	186	300		6,5	Oui	-
Nb	103	250		7,4	Non	-

1.1.7. Choix des matériaux

Une solution métal-céramique a été retenue. Le métal choisi est le TA6V (le titane pur pouvant éventuellement le remplacer), en raison de ses propriétés mécaniques mais aussi de sa large utilisation depuis des années dans des domaines de pointe comme l'aéronautique ou le biomédical. Ce métal doit permettre la tenue mécanique de l'ensemble du dispositif.

La céramique, quant à elle, fera office de fenêtre pour les radiofréquences ou pour les infra-rouges, permettant ainsi d'envisager une solution de recharge par couplage inductif ou par infra-rouge. Un exemple d'un tel dispositif est schématisé Figure 9.

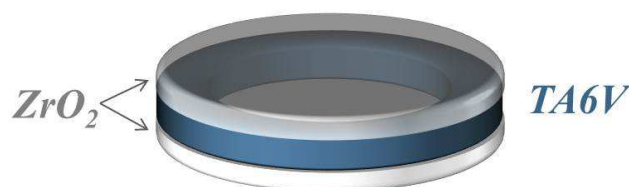


Figure 9: Boîtier composé de feuilles de zircone et de TA6V

Des feuillets de TA6V ou de titane de 50 ou 100 μm sont disponibles de manière standard ainsi que des feuilles de 40 μm d'épaisseur de zircone yttrée. De telles épaisseurs de feuilles donnent une flexibilité non négligeable aux matériaux, permettant d'imaginer la réalisation d'un boîtier conformable. Cette caractéristique du boîtier global doit cependant être vérifiée car elle dépend des propriétés de l'empilement des matériaux et de leur interface.

1.1.8. Techniques d'assemblage

Différentes techniques existent pour assembler deux matériaux. Ils peuvent être collés, soudés, brasés, insérés l'un dans l'autre, clinchés, vissés, etc. Plusieurs critères de sélection peuvent être pris en compte : la facilité de mise en œuvre, la nature des matériaux, la tenue mécanique, l'herméticité, la tenue en température ou encore le prix.

Pour l'application visée, il est nécessaire de créer un joint avec une herméticité maximale (de l'ordre de $L_{\text{He}} = 10^{-10} \text{ atm.cm}^3.\text{s}^{-1}$) et une bonne tenue dans le temps (au moins 10 ans *in vivo*). La tenue mécanique doit également être de bonne qualité, cependant, on peut remarquer que le boîtier n'a pas fonction à être particulièrement sollicité.

Le brasage fort est la technique la plus utilisée pour assembler un métal et une céramique avec une bonne tenue mécanique et une herméticité correcte. Ce procédé se réalise à haute température ($T=900\text{-}1000^\circ\text{C}$) et sous atmosphère contrôlée et il suppose la formation d'une phase liquide impliquant ou non des phénomènes de diffusion.

Vu les températures atteintes, il faut s'assurer que les coefficients d'expansion thermique des deux matériaux utilisés sont relativement proches. En effet, lors d'une montée en température un matériau se dilate (en règle générale). Cette dilatation est propre à chaque matériau et est caractérisée par le CET, souvent désigné par la lettre α . Lorsque deux matériaux brasés (ou assemblés) l'un à l'autre ne possèdent

pas les mêmes CET, l'un se dilatera plus que l'autre et des contraintes vont apparaître lors de la redescente en température, ce sont des contraintes résiduelles. Si ces dernières sont trop importantes, le matériau le plus fragile (ici la zircone) se fissure. Les caractéristiques présentées au Tableau 7 montrent que les CET du TA6V et de la zircone sont relativement proches entre 0 et 100°C (respectivement 9 et $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et même jusqu'à 800°C, les contraintes résiduelles devraient donc être peu importantes lors du brasage.

Le brasage métal-céramique direct s'effectue à une température trop haute pour être supportée par l'ensemble des composants électroniques. Il est donc indispensable de créer le boîtier en deux étapes : en premier lieu, le brasage titane-céramique qui permet de créer un ou deux demi-boîtiers. Les demi-boîtiers sont remplis des composants électroniques et peuvent ensuite être soudés l'un à l'autre par soudure laser, via la partie métallique. Cette dernière technique permet d'obtenir une température élevée mais localisée sur le pourtour du boîtier, les composants placés à l'intérieur ne sont donc pas endommagés.

1.1.9. Dispositif envisagé

D'après les choix effectués dans cette partie, l'élaboration du dispositif débute avec l'obtention de demi-boîtiers à partir de feuilles de zircon et de TA6V.

En pratique, un demi-boîtier est composé d'un disque de zircon de 48 mm de diamètre brasé hermétiquement à un anneau en TA6V de 50 mm de diamètre externe et de 24 mm de diamètre interne.

Les composants électroniques, les batteries et le système de recharge pourront donc être placés dans un demi-boîtier, avant que celui-ci ne soit assemblé à un autre demi-boîtier par soudure laser sur la circonférence (Figure 10 (a)). Ce dispositif a fait l'objet d'un brevet déposé au cours de la thèse [41].

Une variante consiste à assembler un demi-boîtier à une feuille en titane emboutie (Figure 10 (b)). Cela permet d'augmenter l'épaisseur et donc le volume interne du boîtier, et ce en fonction du type de boîtier souhaité.

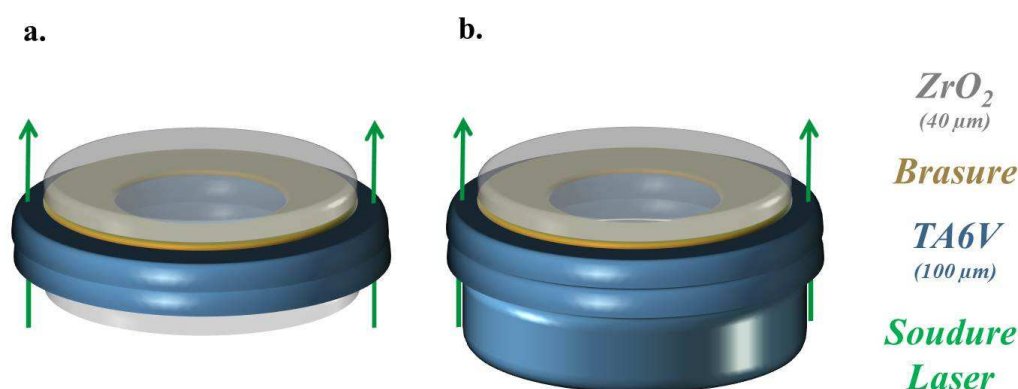


Figure 10: Schémas de deux types d'empilement : (a) deux demi-boîtiers composés chacun d'une feuille de zircon brasée à un anneau de titane, soudés l'un à l'autre par laser (volume interne $V_1 \approx 0,045 - 0,09 \text{ cm}^3$), et (b) un demi-boîtier soudé à un élément en titane embouti (volume interne $V_2 \approx 0,8 - 2 \text{ cm}^3$)

1.2. Zircon ytriée

La zircon (ZrO₂), aussi appelée oxyde de zirconium, est une céramique généralement élaborée par frittage. Elle est utilisée dans plusieurs domaines du fait de ses propriétés variées : l'aéronautique, le nucléaire, la micro-électronique, les piles à combustible ou encore le biomédical.

Dans cette partie, nous étudierons les structures cristallographiques de la zircon ainsi que les différentes manières de stabiliser sa phase quadratique. Puis, des exemples d'utilisation seront cités et illustreront ses propriétés physiques. Ensuite, le vieillissement hydrothermal, véritable point faible de la

zircon, sera décrit à travers ses effets mais aussi son mécanisme. Enfin, quelques exemples de matériaux pouvant être déposés et agissant comme couches barrières à l'eau seront énumérés.

1.2.1. Structure cristallographique

La zircon se présente sous trois formes cristallines différentes, stables selon la température : monoclinique (m), quadratique (q) et cubique (c). D'après les diagrammes de phase de la zircon pure présentés par Souza *et al.* [42] et Kelly *et al.* [43], la phase monoclinique est stable de la température ambiante à 1170°C. Au-delà de 1170°C et jusqu'à 2370°C il y a apparition de la phase quadratique (nommée *tetragonal* en anglais). Au-dessus de 2370°C c'est la phase cubique qui est stable et ce, jusqu'à 2716°C, qui représente le point de fusion de la zircon.

Le réseau cristallographique de la phase cubique est une structure fluorine CaF_2 : cubique faces centrées du groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ avec les ions Zr^{4+} sur les sommets et les faces du cube et les ions O^{2-} sur les sites tétraédriques. Le réseau de la phase quadratique est dérivé de celui de la phase cubique avec un des axes (l'axe c) plus grand que les deux autres axes (axes a), cette structure est décrite dans le groupe d'espace $\text{P4}_2/\text{nmc}$. La phase monoclinique cristallise dans un réseau dérivé des précédents, mais possédant trois axes de longueurs différentes et un axe b non orthogonal à l'axe a, elle peut être décrite dans le groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{c}$ [34]. Les principaux paramètres cristallographiques sont précisés dans le Tableau 8 et illustrés sur la Figure 11.

Tableau 8 : Les paramètres cristallographiques des trois phases de la zircon pure

Phase	Fiche JCPDS	Paramètres de maille	Masse volumique (g.cm^{-3})
Cubique	00-027-997	$a=5,09 \text{ \AA}$	6,206
Quadratique	00-017-923	$a=3,598 \text{ \AA}$ $c=5,152 \text{ \AA}$	5,947
Monoclinique	00-037-1484	$a=5,312 \text{ \AA}$ $b=5,212 \text{ \AA}$ $c=5,147 \text{ \AA}$ $\beta=99,22^\circ$	5,817

Les transformations entre les trois phases sont toutes des transformations martensitiques. Ce type de transformation se fait par un déplacement collectif et coopératif de l'ensemble des atomes. Le déplacement étant inférieur à la distance interatomique, il se réalise grâce à un petit déplacement des atomes voisins et non par diffusion. Il n'y a donc pas destruction mais seulement distorsion des liaisons. Cette transformation a lieu de manière quasi-instantanée, athermique et s'accompagne d'un changement de volume qui implique une déformation du réseau cristallographique par cisaillement [44]–[46].

Dans le cas de la zircone, on passe ainsi d'un réseau cubique à un réseau quadratique (c-q) puis d'un réseau quadratique à un réseau monoclinique (q-m) avec des augmentations de volume d'environ 2,3% et 4,5% respectivement [43]. Ces changements de volume engendrent des contraintes internes très importantes, en particulier pendant la phase de refroidissement du frittage, au point d'aboutir à la désintégration des pièces en zircons purs [34]. C'est pour cette raison, que la zircone est essentiellement utilisée de manière stabilisée en intégrant des dopants afin de conserver les phases cubiques et quadratiques à température ambiante.

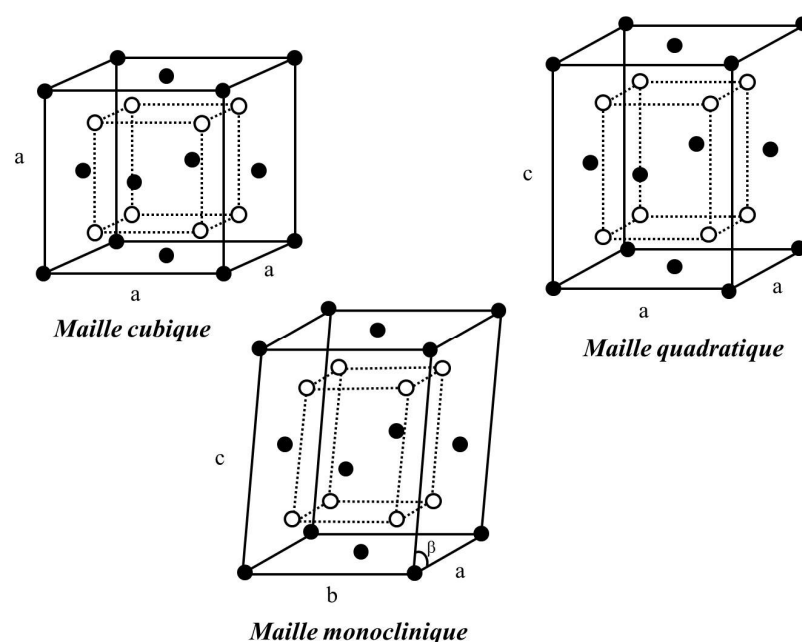


Figure 11: Les trois structures cristallographiques de la zircone pure

1.2.2. Stabilisation de la phase quadratique

La phase quadratique est la phase dont les propriétés mécaniques sont généralement les plus intéressantes pour l'industrie, car elle est particulièrement tenace. Cependant, comme expliqué ci-dessus, elle n'est pas stable à température ambiante. Elle est donc stabilisée par différents moyens, notamment grâce à des dopants comme les oxydes d'yttrium (Y_2O_3), de cérium (CeO_2), de magnésium (MgO) et de calcium (CaO). Ces stabilisants substituent les ions Zr^{4+} par des ions dopants tout en créant des lacunes d'oxygène afin de préserver la neutralité du matériau. Ils favorisent ainsi les structures cristallines symétriques comme la phase cubique ou la phase quadratique [43]. Le stabilisant le plus couramment employé est l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3), également appelé yttrine. La Figure 12 présente le diagramme de phase élaboré par Chevalier *et al.* [47] d'une zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium en fonction de la fraction d'oxyde d'yttrium et de la température.

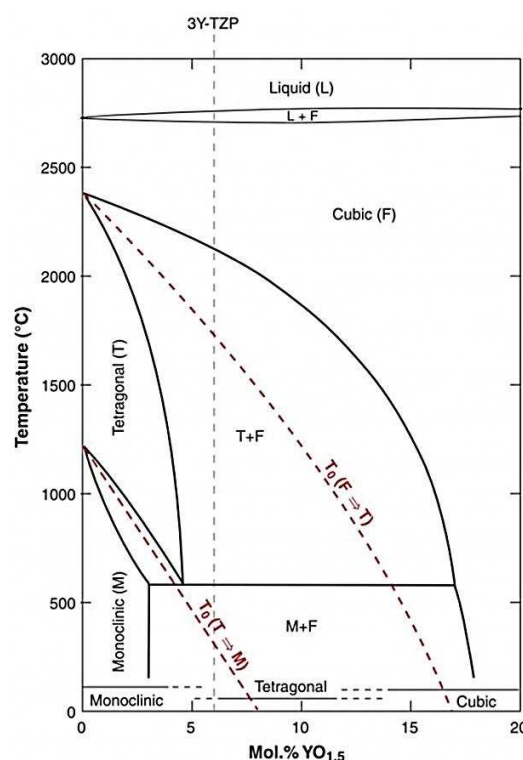


Figure 12: Diagramme de phases de la zircone en fonction de la fraction d'oxyde d'yttrium et de la température.
Les lignes rouges représentant les températures de changements de phases. D'après Chevalier et al. [47]

Selon la quantité et la nature de stabilisants utilisés, trois microstructures différentes peuvent être formées : la FSZ (*Fully Stabilised Zirconia*), la PSZ (*Partially Stabilised Zirconia*) et la TZP (*Tetragonal Zirconia Polycrystal*). Dans la première, la zircone est uniquement composée de grains cubiques (de diamètre de 0,1 μm) stabilisés par exemple avec 8 mol% d'yttrine [48], 16% de MgO ou CaO. La microstructure PSZ se compose de précipités nanométriques de phase quadratique ou monoclinique dans une matrice de zircone cubique. Les stabilisants sont le plus souvent des oxydes de calcium ou de magnésium utilisés avec une teneur de 8-10 mol% et les grains ont une taille conséquente d'environ 30-60 μm [49]. La TZP, dont les grains sont de diamètre généralement inférieur à 0,5 μm , comporte en grande majorité une phase quadratique avec une phase cubique minoritaire (quelques pourcents). Dans ce cas, les stabilisants sont généralement des oxydes d'yttrium ou de cérium [34], [43].

La microstructure ne dépend pas seulement des dopants mais aussi du traitement thermique. La phase quadratique peut être rendue stable en diminuant par exemple la température de frittage [50] (ce qui va conduire à une diminution de la taille de grains). Il existe une taille de grains critique (environ 0,2 μm , dépendante de la concentration de dopants) en-dessous de laquelle la transformation q-m est bloquée, par effet de tension de surface [43], [49], [51].

En ce qui concerne la zircone pure elle peut être stabilisée uniquement grâce à l'énergie de surface : du fait de leur faible dimension, des particules de zircone pure de taille inférieure à 30 nm sont sous phase quadratique stable [52], [53]. En effet, l'énergie de surface est plus faible dans la phase quadratique que monoclinique, l'énergie nécessaire à la transformation q-m pour de telles tailles de particules est donc positive. La réaction n'est donc pas favorisée.

Des zircons associées à de l'alumine ou ayant un stabilisant chimique différent de l'oxyde d'yttrium sont aujourd'hui étudiées et devraient être prêtes à l'utilisation clinique dans un avenir proche [25].

Les composites zircone-alumine (ZTA) combinent les bonnes propriétés mécaniques de la zircone et de l'alumine. Lorsqu'ils sont composés en majorité d'alumine (80-90%), ils sont insensibles au vieillissement, principal inconvénient de la zircone yttrée. L'alumine permet en effet de ralentir le vieillissement grâce à son rôle tampon entre les grains de zircone, à condition que des agrégats de zircone ne soient pas trop présents [54]. Ainsi les grains de zircone peuvent encore se transformer (et contribuer à une bonne ténacité) mais le phénomène reste contenu. Le seuil de propagation des fissures est également plus important chez ces composites que chez la zircone seule [54], avec une ténacité de l'ensemble qui n'est pas dégradée (celle du composite A10Z0Y est de $5,8 \text{ MPa.m}^{1/2}$) [25].

Les zircons stabilisés avec du cérium ou du magnésium – Ce-TZP et Mg-PSZ – sont moins résistantes à la rupture que la 3Y-TZP mais sont plus tenaces. En effet, alors que la ténacité de la zircone est de $5,4 \text{ MPa.m}^{1/2}$, celle de Mg-PSZ est de $8 \text{ MPa.m}^{1/2}$ et celle de 12Ce-TZP de $7,8 \text{ MPa.m}^{1/2}$ [25]. Enfin, elles sont moins sensibles au vieillissement [25].

La combinaison des deux méthodes de stabilisation a été étudiée par Hirano [55]. Des propriétés mécaniques semblables à la 3Y-TZP ont été obtenues avec une sensibilité très faible au vieillissement hydrothermal.

1.2.3. Propriétés et exemples d'applications

Les propriétés mécaniques des trois phases sont différentes. Des ordres de grandeurs sont donnés ci-dessous concernant le module d'Young, la dureté et la ténacité. Les mesures de ces propriétés sont réalisées pour la phase monoclinique sur zircone monoclinique pure et pour les phases quadratique et cubique sur des zircons dopés, étant donné la difficulté à obtenir des phases stables non dopées. Ce sont souvent les qualités mécaniques de la zircone quadratique qui sont considérées comme particulièrement intéressantes [50][39].

Le module d'Young de la zircone monoclinique pure et quadratique stabilisée est de l'ordre de 150-200 GPa, celui de la zircone cubique est d'environ 170-290 GPa [39][56]. Pour comparaison, le module d'Young du verre est bien inférieur puisqu'il est d'environ 65-75 GPa [57][58].

La dureté de la zircone varie beaucoup d'une phase à l'autre : celle d'une zircone monoclinique est d'environ 9,2 GPa [59], pour des zircons stabilisés avec 1,5 mol% d' Y_2O_3 , elle est de presque 11 GPa [59] et elle augmente jusqu'à 15 GPa pour des zircons plus dopés (5,2 mol% d' Y_2O_3) [60]. L'alumine a

une dureté d'environ 21,5 GPa [39] et le verre sodocalcique de 4,5 GPa [57]. La zircone est utilisée par exemple comme poudre abrasive ou matériau de revêtement.

La ténacité est une caractéristique importante de la phase quadratique métastable. En effet, à température ambiante la transformation q-m a lieu en général en réaction à une contrainte mécanique, comme lors de la propagation d'une fissure. L'augmentation de volume qu'elle induit amène une contrainte en compression qui permet de freiner voire de bloquer la propagation de la fissure. Ce phénomène augmente donc la résistance à la fracture [42], [61]. La zircone quadratique possède de ce fait une très forte ténacité : de l'ordre de $6 \text{ MPa.m}^{1/2}$ pour des TZP ayant 3 mol% d' Y_2O_3 avec une taille de grains de $0,4 \mu\text{m}$ [34], [62] et jusqu'à $17 \text{ MPa.m}^{1/2}$ pour des zircons avec 1 mol% d' Y_2O_3 et une taille de grain de 90 nm [59]. Par opposition les ténacités mesurées pour les phases monocliniques et cubiques sont très faibles : respectivement $2,6 \text{ MPa.m}^{1/2}$ et $2,8 \text{ MPa.m}^{1/2}$ [56]. La faible ténacité de la phase cubique se comprend aisément: l'ajout de stabilisants en quantité suffisante permet de stabiliser complètement cette phase et par conséquent bloque la transformation qui permet de ralentir la propagation des fissures. La ténacité de l'alumine est d'environ $3 \text{ MPa.m}^{1/2}$ et celle du verre sodocalcique est encore moindre : elle est de $0,78 \text{ MPa.m}^{1/2}$ [58].

Concernant la conductivité ionique, la phase cubique a l'une des plus fortes parmi les céramiques, ce qui n'est pas le cas des phases quadratique ou monoclinique. C'est pourquoi elle est utilisée dans l'élaboration des capteurs d'oxygène et des piles à combustible à oxyde solide [56]. La membrane en zircone laisse passer l'oxygène sous forme d'ions et bloque les électrons qui viennent alimenter un circuit électrique externe. La conductivité électrique d'une zircone cubique est d'environ 10^{-14} - $10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$ à la température ambiante et entre $5 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ et $8 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 850°C . Grâce à sa haute conductivité ionique et à sa grande stabilité chimique même aux températures d'usage (vers 700°C), la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium est l'un des matériaux les plus appréciés en tant qu'électrolyte solide [63].

La zircone est également très employée en tant que revêtement dans l'industrie en général et dans l'automobile en particulier (pales de turbines ou tuyaux). Sa conductivité thermique (environ $2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [64]), très faible par rapport à d'autres oxydes, permet de protéger des surfaces métalliques contre les gaz à haute température. Ce choix est motivé par l'ensemble des caractéristiques physico-chimiques de la zircone aux températures d'utilisation (soit vers 200°C) : une faible conductivité thermique, une forte stabilité même dans des environnements aggraves.

Le coefficient d'expansion thermique de la zircone quadratique 3Y-TZP est d'environ $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 20 et 1000°C [64] soit à peu près celui des alliages de fer (entre 10 et $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ou du TA6V ($9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [40], celui de la zircone monoclinique pure est d'environ $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et celui de la zircone cubique est de $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Enfin, la zircone stabilisée, comme l'alumine, est utilisée dans le domaine du biomédical grâce à sa biocompatibilité. Cette céramique peut être employée dans les prothèses de hanche (première mise sur le marché européen en 1985 [27]), les implants dentaires [49], les revêtements sur des implants métalliques

mais aussi, en tant que base poreuse pour la reconstruction osseuse ou encore comme agent radio-opacifiant dans les ciments osseux [65]. En plus de ses qualités mécaniques citées précédemment, la zircone possède un faible taux d'usure aux frottements ce qui permet de diminuer la présence de résidus d'usure au sein du corps humain (cause principal du rejet d'un implant) [34]. La zircone ne s'accumule pas dans les tissus humains, son effet toxique est donc très limité (encore plus que celui du titane) [65].

L'emploi des zircons dans le biomédical est réglementé par la norme ISO 13356 :2013 [66]. Plusieurs paramètres doivent être respectés afin que le matériau à base de zircone puisse être implanté. On pourra citer entre autres une rugosité moyenne Ra inférieure à 20 nm, une taille moyenne de grains inférieure à 400 nm, une quantité de phase monoclinique inférieure à 20% et une augmentation absolue de cette phase inférieure à 25% après 5h dans un autoclave à 134°C sous une pression de 2 bar [67].

1.2.4. Le vieillissement hydrothermal

Comme vu précédemment, la phase quadratique même stabilisée par des dopants peut se transformer en phase monoclinique sous l'action d'une contrainte. C'est ce phénomène qui est à l'origine de la ténacité de la zircone. Cependant ce phénomène peut également se manifester sans qu'aucune contrainte ne soit appliquée au matériau. En effet, il a été observé qu'en présence d'eau et de chaleur, la transformation est favorisée. Ce phénomène est appelé vieillissement hydrothermal. Il a d'abord été étudié à des températures comprises entre 150 et 400°C dès 1981 [68] avant d'avoir été mis en avant et étudié à la température du corps humain (37°C) [27], [47], [69], [70]. Ce vieillissement est problématique car lorsque la transformation a lieu, le changement de volume des grains crée à la fois de la rugosité et des microfissures, ce qui fragilise le matériau et altère certaines propriétés mécaniques (module d'Young, ténacité, dureté) [67], [71]–[73]. De plus ce phénomène n'est pas passivant, il est initié à la surface puis se propage en profondeur [74], [75].

◇ Vieillissement en autoclave

Un des procédés permettant d'assurer la stérilisation des pièces biomédicales devant être implantées utilisait un autoclave à une température de 134°C sous une pression de 2 bar de vapeur d'eau. Mais le rôle de l'eau comme catalyseur de la transformation de la zircone ayant été mis en avant [47], [74], [76]–[78], cette technique de stérilisation a été rapidement abandonnée au profit de l'utilisation d'autres techniques de stérilisation (rayons gamma, oxyde d'éthylène...). Elle est aujourd'hui utilisée pour simuler de façon accélérée le vieillissement et ainsi représenter une implantation au sein du corps humain de plusieurs dizaines d'années. En effet, il a été admis en première approximation, qu'un échantillon de zircone ayant passé une heure en autoclave présentait un vieillissement équivalent à un échantillon ayant passé environ trois ou quatre années dans le corps humain [47].

Cette procédure est donc maintenant utilisée de manière standardisée pour étudier et comparer le vieillissement de différentes zircons. Il a été démontré que le vieillissement est identique qu'il ait eu lieu en présence d'eau liquide ou de vapeur d'eau (cas de la plupart des autoclaves médicaux) [4]. Quelques

résultats de la littérature sont présentés Figure 13, le vieillissement étant assimilé à la fraction de phase monoclinique X_m présente dans le matériau [47], [69], [72], [79]–[81].

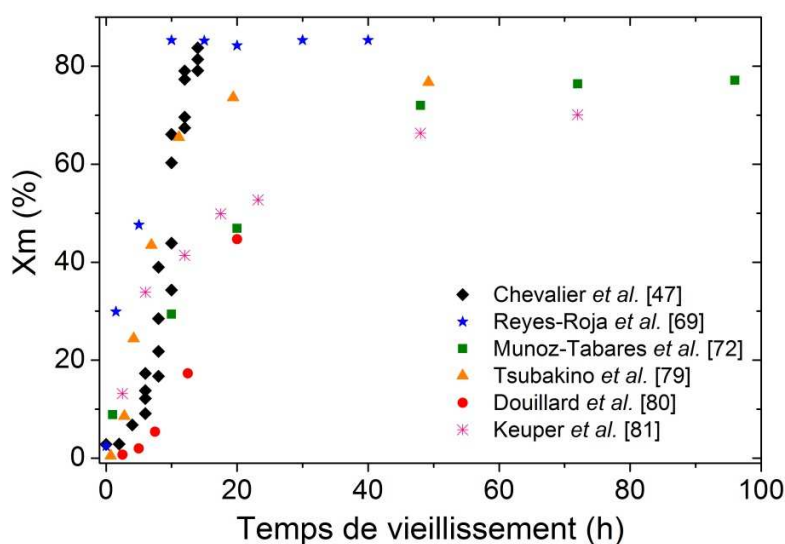


Figure 13: Comparaison de vitesse de vieillissements de la littérature, réalisés aux alentours de 134°C en autoclave, en conditions aqueuses [47], [69], [72], [79]–[81]

◇ Mécanisme du vieillissement hydrothermal

Plusieurs paramètres entrent en compte dans la cinétique du vieillissement : l'environnement (présence d'eau), la température, la quantité de dopants et de lacunes d'oxygène, la taille des grains, l'état de surface... Ces paramètres déstabilisent plus ou moins la phase quadratique qui est métastable à température ambiante.

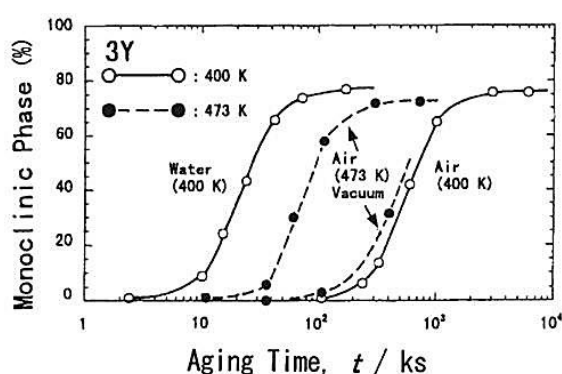


Figure 14: Etude du vieillissement de 3Y-TZP dans différents milieux : eau, air et vide ($8 \cdot 10^{-5}$ mbar) [79]

L'action de l'eau a été mise en avant par Sato *et al.* puis par Tsubakino *et al.* qui ont découvert que le phénomène de vieillissement était lent dans le vide, et qu'il était accéléré en présence d'eau ou de certains

solvants non aqueux [50], [79]. Cette observation est illustrée Figure 14. Le rôle de l'eau dans le mécanisme a ensuite longtemps été discuté.

Une réaction entre l'eau et l'yttrine a tout d'abord été envisagée avec de l'hydroxyde d'yttrium comme produit de la réaction [82]. Cette réaction déstabiliserait la zircone en diminuant le taux d'yttrine. Cependant, il a été montré par la suite que l'yttrine diffuse très lentement dans la zircone, ce qui remet en cause ce type de mécanisme. Les cations d'yttrine parcourent une distance de $0,5\ \mu\text{m}$ dans une matrice de 3Y-TZP en un jour à 1500°C et en plus de 100 ans à 1000°C (Figure 15) [74], [83].

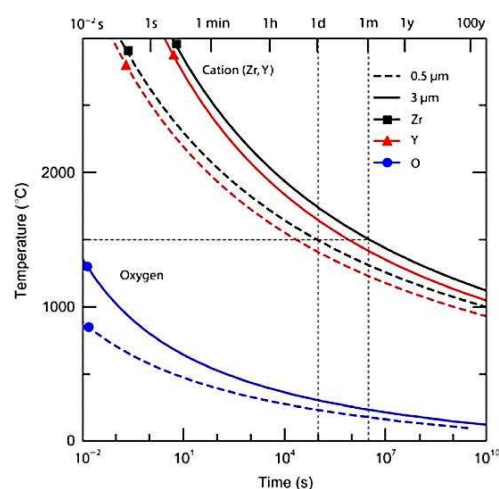


Figure 15 : Calcul du temps de diffusion sur une distance de $0,5$ ou $3\ \mu\text{m}$ de différents ions (Zr, Y, O) au sein d'une matrice de 3Y-TZP pour atteindre une homogénéisation selon différentes températures [74]

La pénétration des ions hydroxydes OH^- a ensuite été étudiée. Il semblerait qu'elle se réalise relativement facilement au sein de la zircone, les atomes d'oxygène remplissant les lacunes d'oxygène et l'atome d'hydrogène se mettant sur un site interstitiel [84], [85]. Ce phénomène est d'autant plus présent dans la zircone Y-TZP que l'yttrium est trivalent, la stabilisation grâce à l'oxyde d'yttrium introduit de nouvelles lacunes d'oxygène.

Le rôle des lacunes d'oxygène est particulièrement discuté : des études préliminaires [84], [86] ont montré que plus les lacunes d'oxygène étaient nombreuses et plus le vieillissement était marqué. A l'inverse, d'autres auteurs [87]–[89] pensent que ce sont les lacunes d'oxygène (et non les ions dopants) qui permettent de stabiliser la phase quadratique. Il a également été montré que des concentrations minimales et maximales en lacunes d'oxygène limitaient les domaines de stabilité des phases cubiques et quadratiques [90] : il est possible de passer de la phase cubique à la phase quadratique en enlevant des lacunes d'oxygène au matériau (sans modifier la concentration en ions dopants) et inversement. Le remplissage des lacunes d'oxygène par les ions OH^- semble dorénavant admis comme cause de déstabilisation de la phase quadratique via une contraction du réseau et l'apparition de nouvelles contraintes de traction [85].

Ce mécanisme peut être défini en cinq étapes :

1. Adsorption des atomes d'oxygène à la surface de la zircone
2. Réaction entre les molécules d'eau et les ions O_2^- pour former les ions hydroxyles
3. Diffusion des ions hydroxyles via les joints de grains
4. Occupation des lacunes d'oxygène
5. Contraction du réseau
6. Apparition de contraintes
7. Transformation q-m

La transformation et le changement de volume d'un grain entraînent l'apparition de microfissures qui permettent de relaxer les contraintes. L'eau s'infiltre alors dans le volume et le mécanisme de transformation q-m se poursuit.

◇ **Facteurs favorisant le vieillissement hydrothermal**

La température et la pression sont des facteurs cinétiques : plus elles sont élevées, plus le vieillissement a lieu rapidement. C'est pour cette raison que l'étude accélérée du vieillissement se fait en autoclave.

Concernant le vieillissement hydrothermal de la zircone, la dénomination de germination-croissance est classiquement employée, car au mécanisme en croissance (décrit ci-dessus) s'ajoute la transformation « aléatoire » de grains rendus moins stables pour diverses raisons. On peut par exemple citer les rayures, les contraintes résiduelles, les porosités ou encore la présence de grains cubiques comme des facteurs de transformation supplémentaires. Ces facteurs dépendent des conditions de mise en forme du matériau et sont donc changeants. Il est impératif de bien maîtriser le processus d'élaboration afin de maintenir constantes (et connues) les caractéristiques des zircons utilisées et de ne pas risquer de conséquences dramatiques comme ce fut le cas pour St Gobain [74], [91], [92].*

Les rayures ont une influence critique sur le vieillissement [34], [62], car elles introduisent des contraintes dans certains grains, les rendant plus propices à la transformation. Pour y remédier, un polissage même fin n'est pas idéal car il ne supprime pas les contraintes résiduelles dans leur ensemble. Seul un traitement thermique permet d'atteindre cet objectif.

* En 1998, St. Gobain Desmarquest, principal fabricant mondial de têtes fémorales modifie le processus de fabrication de ses prothèses. Le four utilisé au préalable est remplacé par un four tunnel doté d'un tapis roulant afin d'augmenter le nombre de pièces produites. Les profils de températures sont relativement similaires lors de la chauffe mais le refroidissement est trois fois plus rapide. Cette modification augmente fortement la fraction de phase monoclinique présente à la surface des pièces usinées. La conséquence directe est la fracture d'un grand nombre de prothèses après 12 à 32 mois d'implantation. En effet, le taux de fracture est d'environ 1/50 sur les lots concernés, alors qu'il était de 1/46 000 auparavant. Cet épisode a mis en avant les conséquences que le processus de mise en forme pouvait avoir sur les propriétés de la zircone et a montré l'importance des études de vieillissement et des contrôles techniques.

La densité est une caractéristique primordiale dans le vieillissement des zircons. En effet, une faible densité est intrinsèquement liée à une importante porosité. Or, les porosités facilitent l'accès de l'eau au volume du matériau, accélérant de ce fait le vieillissement.

La présence de grains cubiques est également un facteur favorisant le vieillissement. En effet, lors du frittage les grains cubiques intègrent une quantité d'yttrium plus importante que leurs voisins quadratiques. Cela peut se visualiser grâce à la Figure 16 qui explique l'évolution de la teneur en yttrium d'une poudre au cours de son frittage [34]. Cette poudre contient initialement 3% d'oxyde d'yttrium. Lorsqu'elle est frittée à 1500°C, sa composition est symbolisée par le point C. Si le temps de palier est suffisamment long, l'équilibre (donné par des traits pleins du diagramme) est atteint. Une phase quadratique (point A) avec 2,4% d' Y_2O_3 et une phase cubique (point B) avec 7,5% d' Y_2O_3 sont alors atteintes. Il est ainsi évident que la présence de grains en phase cubique a tendance à déplacer l'équilibre en adsorbant l'oxyde d'yttrium des grains quadratiques. Ces derniers seront donc appauvris en yttrium et par conséquent moins stables. Ils deviendront donc des sites de germination préférentiels. Ce phénomène est d'autant plus présent que le frittage est long et la température élevée.

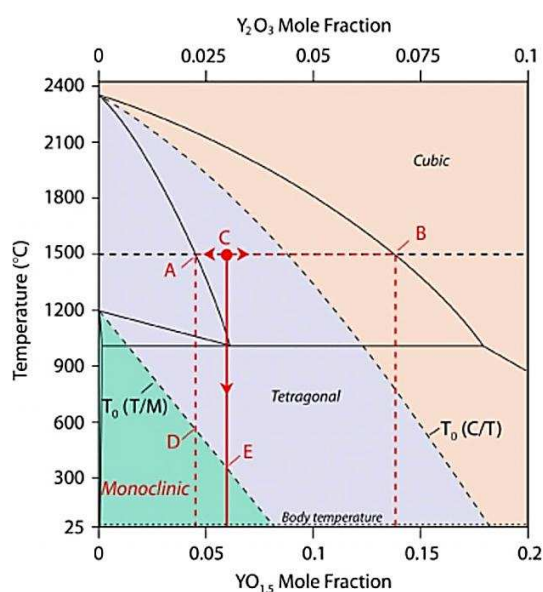


Figure 16 : Diagramme de phases stables (traits pleins) et de phases métastables (traits pointillés) de la zircone en fonction du taux d'oxyde d'yttrium [34]

1.2.5. Profil de transformation et cinétique

Il est établi que le phénomène de vieillissement s'initie à la surface de l'échantillon de zircone avant de se propager vers le cœur du matériau. Cependant, de nombreux débats ont eu lieu à propos du profil de transformation (q-m).

D'après certains travaux, la transition entre la zone vieillie et la zone non vieillie est progressive (linéairement ou exponentiellement) [71], [93] alors que pour d'autres auteurs, cette transition est nette, le front de transformation avançant linéairement de la surface vers le volume de l'échantillon [70], [81], [94].

Plusieurs travaux récents valident cette seconde hypothèse. Dans leurs études, Keuper *et al.* ont calculé que la zone de transformation avait une vitesse de propagation de $0,0624 \mu\text{m.h}^{-1}$ [81].

1.2.6. Les couches barrières à l'eau

Une couche barrière peut être déposée sur la partie externe de la zircone afin de la protéger de l'eau environnante et de ralentir son vieillissement. Ce revêtement doit être biocompatible et ne pas délaminer. Plusieurs types de dépôts ont été étudiés dans la littérature sur zircone mais également sur d'autres matériaux. Certains exemples sont donnés ici:

- les films minces en alumine pure [95] ou en multicouches ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) [96], [97]
- le dépôt de silice (SiO_2) qui semble particulièrement efficace sur la zircone [98]
- un film de $10 \mu\text{m}$ hermétique et biocompatible composé d'alternance de couches de Parylène C et de silice (SiO_x), qui a été testé pour le packaging de dispositifs implantables [99]
- un film mince de $\alpha\text{-SiOC:H}$, qui a été breveté comme dépôt protecteur pour le biomédical [100]
- des dépôts d' Al_2O_3 , HfO_2 , TiO_2 et BN, qui ont été analysés en milieu salin (PBS) comme non cytotoxiques par Herrera *et al.*. De plus ces dépôts (sur silicium) n'ont pas délaminé, même après plusieurs semaines dans une solution de PBS à 57°C [101].

Ces études ne sont que des exemples de ce qu'il est possible de déposer en films minces pour protéger un dispositif de l'humidité. Il faut noter que la technique de dépôt est un paramètre important et que les propriétés physiques et mécaniques vont en dépendre. Enfin, le comportement d'un dépôt est intrinsèquement lié à la nature du substrat sur lequel il est déposé, un film déposé sur silicium ne vieillira pas de la même manière que sur zircone. Les différents dépôts sont donc à tester au cas par cas.

1.2.7. Zircone sous-stœchiométrique

Les zircons sous-stœchiométriques ont leur nombre de lacunes d'oxygène qui est plus important que dans les zircons stœchiométriques. Elles sont notées ZrO_{2-x} et sont de couleur foncée (voire noires).

Cet écart à la stœchiométrie peut avoir des conséquences sur trois aspects concernant notre application : le vieillissement, les propriétés mécaniques et les propriétés optiques.

Concernant le vieillissement, il semble que l'introduction de lacunes d'oxygène supplémentaires tende plutôt à stabiliser la phase quadratique [87]–[89], [102]. De même, l'introduction de TiO_2 dans la maille d'une zircone stabilisée 3Y-TZP ralentit le vieillissement, et ce d'autant plus que la concentration de TiO_2 est importante [103].

Les propriétés mécaniques de zircons sous-stœchiométriques ont peu été étudiées. Des études réalisées sur des Ce-TZP rendues sous-stœchiométriques ont montré que la dureté ainsi que la résistance à la flexion étaient améliorées [102], [104] mais que la ténacité diminuait fortement [102]. De manière générale, il semble que l'évolution de ces propriétés dépende de l'écart à la stœchiométrie [102].

Il semble également que l'introduction de lacune V_o augmente les paramètres de maille en réduisant le rapport c/a , ce qui peut introduire des contraintes résiduelles en compression [102], [105].

Lors de ses travaux, Debout a montré l'influence des lacunes d'oxygène sur les propriétés optiques dans une gamme de longueur d'onde comprise entre 0,5 et 5 μm . La transmittance d'un échantillon (de 500 μm d'épaisseur) comportant un grand nombre de lacunes (de couleur très foncée) est quasi-nulle sur cette gamme spectrale, mais augmente significativement après un recuit sous air à 500°C : $T \approx 15\%$ après 6 h de recuit [106].

1.2.8. Conclusion

La zircone étant un des matériaux constituant le boîtier implantable qu'on se propose d'élaborer, une connaissance précise et détaillée de ses caractéristiques est primordiale. La description réalisée dans ce chapitre a permis de présenter ce matériau, ses propriétés mais aussi sa principale limitation à l'utilisation implantable : le vieillissement hydrothermal.

Ce vieillissement a eu par le passé des conséquences dramatiques sur certains lots de têtes de prothèses de hanche, diminuant fortement la confiance des chirurgiens et des industriels en ce matériau. Il faut cependant garder à l'esprit que les contraintes mécaniques et les frottements qui seront appliqués à notre dispositif seront bien moindres que ceux qui sont présents en orthopédie. De plus, ce matériau continue à être étudié et utilisé, notamment pour des implants dentaires.

1.3. Titane et TA6V

Le titane et ses alliages sont très utilisés dans de nombreux domaines : dans l'aéronautique, pour les moteurs ou les armatures, sur les plateformes offshore, dans l'industrie automobile, pour des containers ou des conduits, pour le matériel sportif ou dans le domaine médical. Leurs propriétés mécaniques, en particulier leur module d'Young et leur masse volumique relativement faibles (100-115 GPa et 4,5 g.cm^3), leur donne souvent un net avantage sur d'autres matériaux [107]. De plus, la variété des compositions des alliages et de leur mise en forme a permis leur adaptation à chaque application. Ces matériaux, en particulier le titane pur et le TA6V, ont été beaucoup étudiés. Une présentation succincte des structures cristallographiques, des différents types d'alliages et des propriétés mécaniques complète ici les informations données précédemment.

1.3.1. Structures cristallographiques

Le titane pur possède deux structures cristallographiques selon la température. La transformation de l'une à l'autre est une transformation allotropique de type martensitique, comme pour la zircone. Cette transformation a lieu au voisinage de 882°C, nommée température de transus β . En dessous de cette température, la structure est hexagonale pseudo-compacte ($a = 0,295 \text{ nm}$; $c = 0,468 \text{ nm}$: $c/a = 1,587$, $V_\alpha = 105,8 \text{ \AA}^3$) et est appelée α -Ti (groupe d'espace 194 P63/mmc), au-dessus c'est la phase β -Ti qui est stable avec une structure cubique centrée ($a = 0,332 \text{ nm}$ et $V_\beta = 36,6 \text{ \AA}^3$). Les deux structures sont schématisées sur la Figure 17. La température exacte de la transformation est influencée par les impuretés dans le cas du titane pur et par les différents éléments substitutifs et interstitiels pour les alliages de titane.

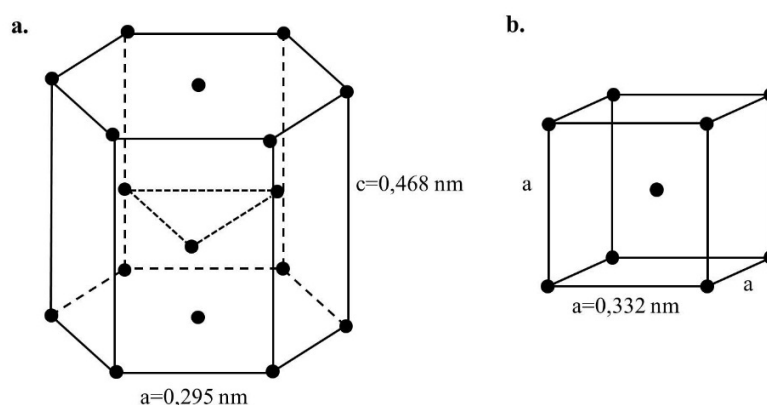


Figure 17: Les structures cristallographiques du titane pur : (a) la phase α (hexagonale pseudo-compacte) et (b) la phase β (cubique centrée)

Le diagramme de phase des alliages de titane diffère de manière significative de celui du titane pur : un domaine $\alpha+\beta$ apparaît et la température de transus T_β est modifiée en fonction du caractère alphagène ou bêtagène de l'élément.

Les éléments alphagènes comme l'oxygène ou l'aluminium favorisent la phase α , augmentent T_β et durcissent le titane. Les éléments bêtagènes, comme le vanadium, le cuivre, l'argent ou le nickel, favorisent la phase β en abaissant T_β et améliorent la ductilité [108]. Certains des éléments bêtagènes sont des éléments isomorphes (le vanadium) qui forment une solution solide et d'autres sont des éléments eutectoïdes (le nickel) qui amènent à la formation d'intermétalliques. Enfin, quelques éléments ne modifient pas la structure du titane (le zirconium, par exemple).

1.3.2. Alliage de TA6V

Le TA6V, avec environ 6 wt% d'aluminium et 4 wt% de vanadium, est un alliage de titane dit $\alpha+\beta$. Sa température de transus est aux alentours de 990°C. Ce matériau est considéré comme ayant de meilleures propriétés que le Ti pur (bonne ductilité et bonne résistance mécanique [108]). L'aluminium et le vanadium ont des rayons atomiques proches de celui du titane, ils sont donc des éléments de substitution.

Les phases α et β , présentes toutes les deux au sein du TA6V à température ambiante, possèdent des compositions bien différentes (Tableau 9) : la phase α est plus riche en aluminium et plus pauvre en vanadium que la phase β [109], [110]. La fraction en phase β à température ambiante varie d'un échantillon à l'autre et semble être une conséquence du processus de mise en forme. Thermodynamiquement, on s'attend à avoir 4 vol.% de phase β à température ambiante [110], composition retrouvée par Malinov *et al.* dans leurs échantillons [111]. Cependant, d'autres compositions peuvent être obtenues selon l'histoire thermique de l'échantillon (refroidissement plus ou moins rapide et teneur en oxygène au sein du four). Par exemple, après un traitement thermique de 2 h à 705°C, environ 12 vol.% de phase β peuvent être présents à température ambiante [110].

Tableau 9 : Compositions chimiques (approximatives) du TA6V global et de ses phases α et β en pourcentage massique et atomique [109], [110].

	Al		V		Fe		Ti	
	wt %	at %	wt %	at %	wt %	at %	wt %	at %
TA6V	5,5-6,75	8,5-10,4	3,5-4,5	3,2-4,1	0,2	0,16	90	86,9
α	6,7	10,3	1,5	1,4	traces	traces	91,5	88,4
β	3	4,6	16	14,5	1,3	1,1	80	77,3

La teneur en phases α et β du TA6V évolue avec la température, mais aussi avec la teneur en oxygène, particulièrement à partir de $T = 800^\circ\text{C}$ [111]. Comme vu précédemment, l'oxygène est un élément alphagène, c'est-à-dire que son incorporation va retenir la phase α et retarder la transition $\alpha\text{-}\beta$. A une température de 1000°C, un alliage de TA6V sans oxygène est entièrement sous la phase β alors qu'un alliage de TA6V contenant 1,4 wt% d'oxygène contiendra seulement 35,5 mol% de phase β [111].

L'oxygène, soluble dans le titane, y diffuse rapidement. Les coefficients de diffusion $D(\text{O})_{\text{Ti}}$ sont de $5,3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 700°C, de $34 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 800°C et de $850 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 950°C [112]. Les atomes d'oxygènes occupent les sites interstitiels octaédriques et diffusent préférentiellement le long de l'axe c [112]. C'est pourquoi, l'oxydation modifie particulièrement le paramètre c des paramètres de maille. Les diffractogrammes obtenus par DRX pour la phase α permettent de visualiser la distorsion de la maille, conséquence de l'insertion des atomes d'oxygène [111], [112].

Les diffractogrammes peuvent également être utilisés pour connaître l'évolution de la composition d'un échantillon, en fonction de la température par exemple. Cependant, ils doivent être exploités avec précaution, car ils n'analysent que la surface (jusqu'à environ 6 μm) qui est souvent partiellement ou totalement oxydée et qui n'est donc pas représentative de l'ensemble du matériau [111].

1.3.3. Propriétés mécaniques et influence des éléments additionnels

Les principales propriétés mécaniques du titane et du TA6V sont résumées dans le Tableau 10. Ces propriétés dépendent en général de la température et des éléments additionnels, tels que l'oxygène ou le vanadium, et sont données ici pour une température de 25°C (sauf si précisé).

Tableau 10 : Propriétés mécaniques [40]

Métal	T° (°C) transus β	Dureté (HV)	Module d'Young E (GPa)	Limite d'élasticité Re (MPa)	Limite à la rupture Rm (MPa)	Coefficient de Poisson	CET (10^{-6} K^{-1})
Titane (99,98%)	882	100	100-110	170-240	235	0,34	8,4 à 20°C, 10,1 à 1000°C
TA6V	990	300-400	115	800-920	900-1200	0,34	9,0 à 20°C, 11 à 816°C

L'incorporation de l'oxygène impacte la microstructure et donc l'ensemble des propriétés mécaniques. Par exemple, la dureté augmente nettement dès que de l'oxygène est capté par le titane ou le TA6V [109], [112].

Les CET du titane et du TA6V à température ambiante sont respectivement de $8,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et de $9,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, ces valeurs évoluent respectivement aux alentours de $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour $T=816^\circ\text{C}$ [40]. Ces mesures ont été réalisées sur la phase α , avant d'atteindre la température de transus. Selon les auteurs (et certainement les conditions expérimentales), le changement de phase $\alpha - \beta$ peut soit avoir de fortes répercussions sur la mesure du CET [110], soit ne pas être décelable par cette mesure [109].

Swarnakar [109] et Elmer *et al.* [110] ont en particulier observé et mesuré les ruptures de pente de déformation d'échantillons de TA6V en fonction de la température, du degré de vide et de la présence de la phase α ou β . Les CET mesurés jusqu'à 400°C pour les deux phases sont compris entre 9 et $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Au-dessus de 700°C, la dilatation de la phase β augmente considérablement puisqu'elle est caractérisée par un CET de $58 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Entre ces deux domaines, entre 500 et 600°C, un palier est observé.

1.4. Le brasage

1.4.1. Généralités

1.4.1.1. Soudage et brasage

Les procédés d'assemblages peuvent être mécaniques comme le rivetage ou le fretage, ou chimiques. Parmi les procédés chimiques, on retrouve classiquement le soudage, le brasage tendre (*soldering* en anglais) et le brasage fort (*brazing* en anglais).

Des matériaux peuvent être assemblés l'un à l'autre par « simple » diffusion lors d'un cycle thermique et une pression mécanique, c'est-à-dire par soudage diffusion. Mais cela ne suffit pas toujours pour obtenir une interface résistante. Des essais ont par exemple été effectués afin de souder par diffusion solide la zircone directement au titane, cela dans le but de n'utiliser que des matériaux biocompatibles [26], [33]. La réactivité du titane sur l'oxygène favorise la diffusion des atomes d'oxygène de la zircone vers le titane. Un noircissement de la zircone est alors observé en signe de sa réduction [26]. Cependant, même avec des températures de palier entre 1000 et 1500°C et des pressions entre 5 et 50 MPa, le résultat obtenu n'est guère satisfaisant. Le joint n'est pas résistant mécaniquement malgré la réaction chimique observée (formation de TiO_2 , $\alpha\text{-Ti}[\text{Zr},\text{O}]$, Ti_3O). Ceci a été attribué à un manque de diffusion des espèces (Zr^{4+} , Ti) et/ou à une fragilisation du titane (liée à un grossissement excessif de la taille de grains) [26].

Le but du brasage est de joindre deux matériaux ayant des natures similaires ou différentes via l'utilisation d'un matériau d'apport à bas point de fusion. Le brasage métal/métal est basé sur des interactions métalliques. Le brasage céramique/céramique ou céramique/métal est plus complexe, de par la différence de nature des matériaux. En effet, les céramiques peuvent être des oxydes, des carbures, des nitrures, des borures ou encore des silices et n'ont donc pas un caractère purement métallique. Leurs liaisons sont essentiellement ionocovalentes. De plus, leurs propriétés mécaniques diffèrent souvent de celles des métaux (CET, module d'Young, coefficient de Poisson, etc.), ce qui ajoute de la complexité au système.

Le brasage se réalise avec un métal d'apport et la formation d'une phase liquide. Le métal ou l'alliage d'apport (*filler metal* en anglais) est choisi avec un point de fusion inférieur aux deux matériaux à assembler. Il permet d'améliorer le contact entre les deux surfaces et parfois la diffusion interatomique, il doit donc mouiller convenablement les deux autres matériaux. Cet alliage peut être constitué d'éléments permettant d'abaisser la température de fusion (Sn, Cu, eutectiques, etc.), d'éléments actifs ou améliorant l'affinité (Ti, V, Ta, etc.) et/ou d'éléments ductiles (comme Ag) afin d'absorber les contraintes résiduelles.

La température maximale atteinte lors du brasage tendre est inférieure à 450°C. A cette température, les phénomènes mis en jeu sont essentiellement le mouillage et l'adhérence. Ce type de brasage utilise peu

d'énergie et est très employé pour des applications à basses températures, comme la microélectronique. Les températures de mise en œuvre pour le brasage fort sont supérieures à 450°C. Des interactions plus fortes entre les matériaux assemblés sont généralement obtenues, permettant une forte cohésion.

Généralement, l'alliage d'apport est appliqué à la composition souhaitée sous forme de poudre, de feuille ou d'anneau. Cependant, un brasage s'appuyant sur de la diffusion peut également être utilisé. Le terme de « brasage diffusion » est alors employé par abus de langage. Lors de ce procédé, l'alliage d'apport est créé *in situ* par diffusion, grâce notamment aux interactions avec les parties à assembler.

1.4.1.2. Etude des interactions

◇ Mouillage simple

Tester la mouillabilité revient à effectuer une mesure d'affinité entre une partie liquide et un substrat. L'angle de contact θ est défini à l'équilibre par la loi de Young-Dupré grâce aux énergies d'interface solide/vapeur (γ_{SV}), solide/liquide (γ_{SL}) et liquide/vapeur (γ_{LV}) :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta$$

Une goutte posée permet de mesurer l'énergie d'interface qui est mise en évidence par l'angle de contact θ et ainsi de déterminer la mouillabilité d'une phase liquide sur un substrat donné. Si $\theta > 90^\circ$, la phase liquide ne mouille pas car l'affinité entre la phase liquide et la phase solide n'est pas suffisante pour compenser celle entre la phase solide et la phase vapeur. A l'inverse si $\theta < 90^\circ$, la phase liquide est dite mouillante et la surface de contact est plus grande. Les deux cas sont schématisés Figure 18.

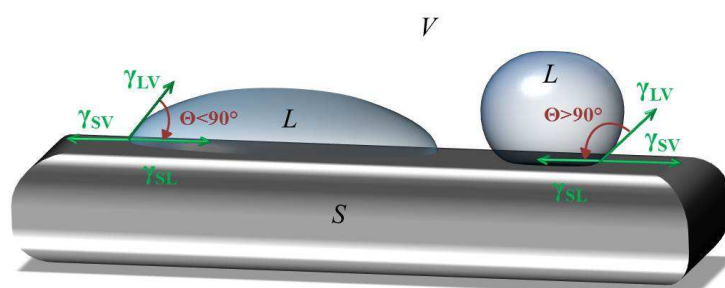


Figure 18: Schéma d'une bonne et d'une faible mouillabilité

La mesure de l'angle de contact permet également de calculer le travail d'adhésion (W_A) en fonction de l'énergie d'interface liquide-solide γ_{LV} :

$$W_A = \gamma_{LV} \cdot (1 + \cos\theta)$$

Le travail d'adhésion est maximal lorsque θ tend vers zéro, soit quand l'étalement de la goutte est maximal. La nature du substrat et celle de la phase liquide sont les principaux éléments dont vont

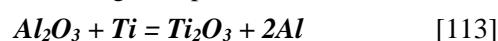
dépendre l'angle de contact et le travail d'adhésion. Si la phase liquide et le substrat sont tous les deux métalliques (ou tous les deux des oxydes), *a priori* la mouillabilité sera bonne. Si par contre ils présentent des natures différentes, la mouillabilité sera limitée.

◇ Mouillage réactif

Les systèmes réactifs peuvent être différenciés de ceux non-réactifs. Le cas des oxydes va être ici particulièrement étudié, mais le même type de mécanisme se produit avec des carbures, des nitrures, etc.

A haute température une réduction (partielle ou totale) du substrat en céramique par le métal est possible et ainsi une interface se crée et améliore le mouillage. Des réactions d'oxydo-réduction modifient donc le système. Nous verrons par la suite que l'utilisation du diagramme d'Ellingham peut aider à prévoir les réactions, dans une certaine mesure.

Par exemple, lors d'une expérience de goutte posée, le titane et l'alumine réagissent selon la réaction :



Dans ce cas, c'est la formation du Ti_2O_3 , un oxyde à caractère métallique, qui permet d'atténuer les différences de structures entre la partie métallique et l'oxyde. On constate une augmentation du travail d'adhésion observée grâce à une diminution de l'angle de mouillage θ . Il a été remarqué que le travail d'adhésion et le mouillage étaient plus importants si TiO se formait à la place de Ti_2O_3 . Cela s'explique par le caractère plus métallique du TiO .

Le mouillage peut également être amélioré par la diffusion d'oxygène dans le métal. Cet oxygène, dissout en solution solide, se combine à des atomes de métal pour former des clusters oxygène-métal. Ces clusters permettent au métal de présenter localement un caractère ionocovalent grâce à un transfert des charges du métal vers l'oxygène et ils vont naturellement présenter des interactions coulombiennes avec une céramique (également ionocovalente) [114].

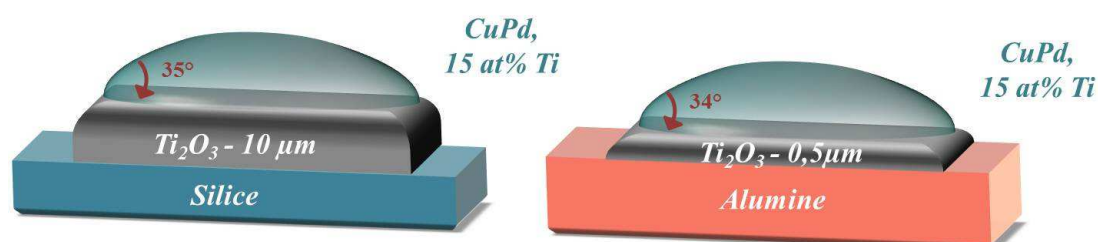


Figure 19: Visualisation d'une différence de réactivité entre une goutte de CuPdTi et deux substrats différents, à partir des résultats d'Espié et al. [114]

Il faut cependant différencier mouillabilité (liée à l'énergie d'interface) et réactivité (liée à l'enthalpie libre). Espié *et al.* ont travaillé sur ce point à partir d'un alliage de CuPd contenant 15 at% de Ti et de deux substrats différents : silice et alumine [114]. Dans les deux cas, le même oxyde de titane (Ti_2O_3) se

forme à l'interface et le même ordre de grandeur d'angle de contact est mesuré ($\theta \approx 35^\circ$). En revanche, les épaisseurs de la couche d'interface (Ti_2O_3) varient : 0,5 μm sur de l'alumine et 10 μm sur de la silice. Ces observations sont schématisées Figure 19.

Les deux systèmes ayant la même couche d'interface qui s'est créée, leur variation d'énergie d'interface et leur mouillabilité sont identiques. La différence de réactivité entre le titane et les deux substrats modifie par contre l'énergie libre par unité de surface (ΔG_r) qui est libérée lors de la réaction.

En résumé, la mouillabilité et le travail d'adhésion dépendent seulement de l'oxyde qui est formé à l'interface [115]. Et la réactivité est évaluée par le taux d'avancement de la réaction donc par l'épaisseur d'interface produite.

1.4.1.3. *Le brasage actif*

Le brasage direct entre une céramique et un métal se réalise grâce à un brasage (fort) dit actif. Une brasure active est constituée d'une matrice, ayant les principales propriétés mécaniques et thermiques désirées et d'un ou plusieurs éléments actifs permettant un mouillage réactif, tel que décrit ci-dessus.

C'est grâce à la formation d'une interface oxydo-métallique que la mouillabilité et l'adhésion entre les matériaux à assembler seront suffisantes pour obtenir une bonne tenue mécanique.

Chai et *al.* [116] décrivent le brasage actif à travers un exemple concret : l'étude de la mouillabilité du $\text{Sn}_{10}\text{Ag}_4\text{Ti}$ sur Al_2O_3 et SiC . Le $\text{Sn}_{10}\text{Ag}_4\text{Ti}$ est souvent employé comme alliage d'apport, l'étain ayant un point de fusion bas (232°C), l'argent permettant d'augmenter la ductilité et le titane étant un élément actif.

Ils ont observé que la mouillabilité augmentait avec la température et le temps de palier, l'angle de contact sur SiC passant de 120° à 650°C à $\sim 0^\circ$ à partir de 800°C . Cette évolution est liée aux réactions d'interface entre le substrat et le titane contenu dans l'alliage d'apport. Le titane réagit avec le substrat en formant une couche d'interface ayant à la fois un caractère métallique et des liaisons ionocovalentes. Cette interface permet d'améliorer considérablement la mouillabilité de l'alliage sur la céramique et d'augmenter l'adhésion [117].

Il existe plusieurs métaux actifs, comme le vanadium, le chrome, le tantale, le hafnium, le zirconium ou le titane. Ils sont généralement intégrés à un alliage d'apport, mais peuvent également être apportés par diffusion du métal à braser ou via une métallisation préalable de la céramique [118], [119]. Dans ce dernier cas, le brasage se réalise ensuite via un alliage d'apport ne contenant pas d'élément actif.

1.4.1.4. *Diffusion solide*

Comme précisé précédemment, l'alliage qui permet le brasage entre deux matériaux est le plus souvent apporté par poudre ou par feuillard à la composition voulue, mais il peut également être créé *in situ* grâce à de la diffusion.

La diffusion est un phénomène irréversible qui intervient lorsqu'il y a un déséquilibre spatial d'espèces chimiques. Ce phénomène, qui permet de diminuer l'énergie libre du système, est activé par la température. Les espèces du matériau *A* ont tendance à migrer vers le matériau *B* afin d'homogénéiser les concentrations chimiques, et inversement. L'énergie d'activation est différente selon si la diffusion a lieu par les défauts comme les joints de grains ou par les grains : la diffusion par les joints de grains est favorisée, particulièrement à basse température.

La diffusion obéit à la loi de Fick :

$$\vec{J}_{AB} = -D_{AB} \times \overrightarrow{\text{grad}} C_A$$

Où \vec{J}_{AB} est le flux de particules *A* dans le milieu *B*, C_A est la concentration de *A* en un point donné et D_{AB} (m^2s^{-1}) est le coefficient de diffusion de *A* dans le milieu *B* qui dépend de la température et d'une énergie d'activation (Q_a):

$$D(T) = D_0 \exp\left(\frac{-Q_a}{k_B T}\right)$$

A température donnée, le coefficient de diffusion peut être mesuré expérimentalement par la relation de proportionnalité : $d_A \sim \sqrt{D_A \cdot t}$ où d_A est la distance sur laquelle *A* a diffusé. La relation $d^2 = k \cdot t$ est également utilisée et k est appelé le coefficient de pénétration. La diffusion à l'état liquide existe également. Elle suit la même loi mais elle est beaucoup plus rapide que la diffusion solide : $D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ [120], [121].

Lorsque les espèces *A* et *B* ont des vitesses de diffusion différentes, un flux de lacunes (J_L) apparaît. Par exemple si $J_A < J_B$: $\vec{J}_A + \vec{J}_L = -\vec{J}_B$. Cela peut déplacer l'interface initiale vers le côté riche en éléments diffusant rapidement (*B* dans l'exemple). Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Kirkendall. Si ces lacunes sont suffisamment nombreuses, des porosités peuvent se former par coalescence [122]–[124]. La tenue mécanique de l'interface peut être remise en cause si un chapelet de porosités parvient à se créer.

1.4.1.5. *Brasages Ti-ZrO₂ étudiés dans la littérature*

Le brasage titane-zircone a été étudié avec plusieurs types de métaux d'apport, entre autres Ag-Cu, Pt, Au, Ag, Ti₄₇Zr₂₈Cu₁₄Ni₁₁, Ni ou encore Tini-50® [4],[26],[125]. Les résultats de ces études sont résumés ci-dessous.

Alliage Ag (30%)-Cu (10%)-Sn (wt%) : Santella et Pak ont brasé avec succès deux zircons entre elles grâce à cet alliage d'apport [126]. Une pré-métallisation en titane a été nécessaire pour obtenir une bonne mouillabilité du joint sur la céramique. Une résistance au cisaillement de 140 MPa a été obtenue. Cependant, ce type d'alliage d'apport n'est pas employé dans le domaine médical, à cause de la non-biocompatibilité du cuivre, et celle supposée de ses alliages [127].

Alliage Ag-Cu-Ti : C'est un des alliages d'apport les plus couramment utilisés dans le brasage céramique-métal ou céramique-céramique [125],[128]. La ductilité de l'argent permet de limiter les contraintes qui peuvent apparaître lors du brasage de deux matériaux ayant des coefficients de dilatation thermique différents [117]. Le cuivre quant à lui permet d'abaisser le point de fusion, grâce à l'existence de l'eutectique Ag-Cu. Cependant, ces deux éléments ne suffisent pas à braser une céramique, il faut ajouter un élément actif, comme le titane, pour faciliter la réaction avec un oxyde. La mouillabilité est alors grandement améliorée grâce à la réduction partielle de la zircone par le titane et à la formation d'une couche d'oxyde de titane [26]. La température de brasage est comprise entre 800°C et 900°C [26]. Cependant, l'utilisation de cet alliage d'apport semble compromise pour les mêmes raisons que l'alliage d'Ag-Cu-Sn présenté précédemment [127].

Ti₄₇Zr₂₈Cu₁₄Ni₁₁ : Cet alliage a été étudié par Liu *et al.* pour assembler zircone et TA6V [125]. Il s'agit d'un alliage amorphe qui fond à 843°C. Les essais de brasage ont été réalisés entre 850 et 1000°C. Différentes phases sont formées : intermétalliques, oxydes de titane (TiO et TiO₂) ou intermétalliques (Cu₂Ti₄O et Ni₂Ti₄O) et de titane α . La température influe sur l'épaisseur des différentes couches et phases formées. Dans ce cas-là, la meilleure tenue mécanique du joint (testée par cisaillement) a été obtenue pour la température de brasage la plus faible (850°C, 30 min) : 63 MPa. Là encore la présence de cuivre empêche une utilisation dans le biomédical.

Platine : Des essais ont été réalisés par Correia *et al.* afin de braser de la zircone à du TA6V avec des feuilles de platine de 25 μ m intercalées [33]. Lors de brasures réalisées entre 1162°C et 1245°C, des phénomènes de diffusion solide ont lieu au sein du système Ti-Pt (on se situe sous la courbe de solidus). Une phase riche en platine Pt[Zr, Ti] se forme à l'interface et le long des joints de grains de la zircone. A la suite de cette phase, plusieurs phases de différents composés titane-platine ou d'oxyde de titane se succèdent. En outre, la zircone est réduite. Cependant, malgré ces signes de réactions, l'interface entre la zircone et la zone riche en platine n'est pas suffisamment résistante mécaniquement [33].

Or : Son utilisation peut être perçue comme encourageante de par son caractère biocompatible [127] mais elle est limitée par la faible mouillabilité des gouttes d'or sur la zircone (avec ou sans dépôt préalable de titane) [26], [118], [127]. Lors de la fusion de l'or (à 1064°C), le titane (du substrat) migre rapidement vers la zircone pour former une couche d'oxyde de titane. L'or forme des intermétalliques avec le titane mais n'a aucune affinité avec les oxydes de titane. Cette formation d'intermétalliques peut être problématique si elle est trop prononcée car elle va fragiliser le joint [118]. De manière générale, Agathopoulos *et al.* résument le rôle de l'or comme modérant la réactivité du titane [127].

Nickel et alliage de nickel (Tini-50®) : Ce métal d'apport a été utilisé en premier par Lasater dans son brevet décrivant une méthode d'assemblage céramique-métal [129]. Son utilisation permet de braser de manière hermétique la zircone à un alliage de titane entre 900 et 1150°C. La brasure obtenue est apparemment homogène et le joint est considéré comme hermétique.

Jiang et Fey se sont inspirés de la méthode de Lasater en utilisant du nickel pur et des alliages de nickel. Dans leur brevet, Jiang et Fey préconisent une température d'assemblage comprise entre 942 et 983°C [130]. Cette température n'est pas suffisante pour fondre les métaux purs en présence mais elle permet une diffusion solide au sein du système, suffisante pour atteindre la composition de l'eutectique Ti_2Ni -(β -Ti).

Dans son manuscrit de thèse, Jiang utilise les mêmes matériaux (nickel pur et Tini-50®) mais expérimente des températures allant de 930 à 1175°C, afin de réaliser un boîtier biocompatible pour un stimulateur BION® (schématisé Figure 20) [4]. Ce boîtier est conçu à partir d'un cylindre en 3Y-TZP dont les parois ont une épaisseur de 0,28 mm et d'embouts en TA6V qui ont également un rôle d'électrode.

L'étude du brasage entre ces deux parties a été menée sur des barreaux de dimensions : 3,2 x 3,2 x 15,5 mm³ pour la zircone et le TA6V et des feuillards de Tini-50® (e = 50 µm) et de nickel pur (e = 15 et 50 µm) de même section. Le TA6V et la zircone peuvent, ici, être considérées comme des sources infinies de matière.

Les essais réalisés avec une température supérieure à la température de fusion des intermétalliques donnent des meilleurs résultats que ceux qui ne mettent en œuvre que de la diffusion solide (réalisés aux alentours de 900°C). Les meilleurs résultats mécaniques sont obtenus sur des brasures réalisées à 1035°C pendant 60 min avec un feuillard de nickel pur de 15 µm : la résistance à la flexion est d'environ 260 MPa [4].

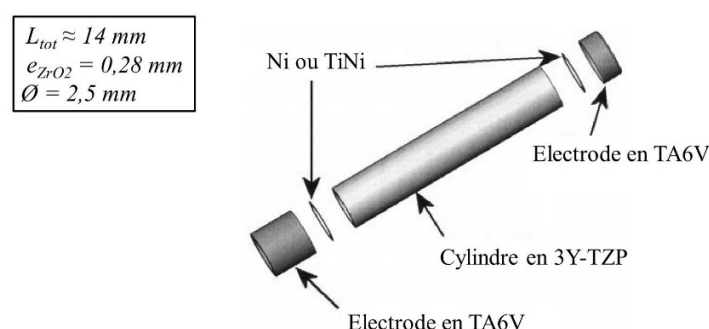


Figure 20: Schéma du dispositif sur lequel portent les travaux de Jiang et al. [4], [131]

Par ailleurs, une brasure Ti/Ni/Ti a également été étudiée pour assembler, avec succès, de la zircone 8Y-ZrO₂ à de l'acier [124]. Cette expérience a été réalisée à 900°C pendant 1h sous argon. Plusieurs intermétalliques ainsi que l'oxyde TiO ont été formés.

Le nickel peut être utilisé sous forme de feuillards adaptés à la géométrie du dispositif, ce qui permet une approche plus facile à mettre en œuvre que l'utilisation de pâte de TiNi.

Cette brasure peut être envisagée pour le développement d'un dispositif implantable car en plus de ces propriétés mécaniques intéressantes [131], le matériau résultant du brasage du nickel et du titane conduit à la formation d'un intermétallique Ti_2Ni qui est biocompatible, comme le TiNi [132]–[134]. En effet, d'après les travaux de Bogdanski *et al.*, il faut avoir une fraction de nickel inférieure à 50 at.% (soit 56

wt.%) pour assurer la biocompatibilité [135]. Les phases acceptables pour la biocompatibilité sont donc le titane, le Ti_2Ni et le TiNi . Les phases TiNi_3 et nickel pur sont à éviter car elles ne sont pas biocompatibles.

1.4.2. Réactions et interactions au sein du système Ti-Ni-ZrO_2

Initialement, titane et nickel sont deux échantillons solides à part entière. Lors de la montée en température et de la diffusion qui l'accompagne, de nouvelles phases et interfaces apparaissent et les proportions de titane et de nickel dans les couches créées évoluent. Le système étant en constante évolution, les températures à partir desquelles la diffusion solide, les réactions et la fusion commencent sont difficilement prévisibles de manière théorique. Ce sont ces réactions et interactions qu'on se propose d'étudier ici.

1.4.2.1. *Diagramme de phases de la brasure*

Le titane et le nickel possèdent trois eutectiques, dont un à 942°C (avec une composition de 23,6 at% de nickel) et trois composés définis : le Ti_2Ni , le TiNi et le TiNi_3 avec respectivement environ 33 at%, 50 at% et 74 at% de nickel (Figure 21). Pour atteindre une phase liquide, il faut au moins être à la température eutectique la plus basse, à 942°C .

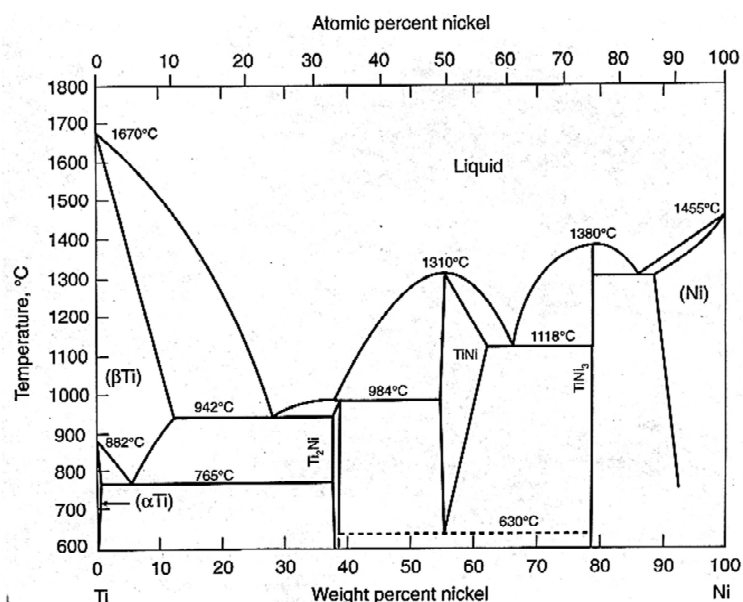


Figure 21 : Diagramme de phase titane-nickel [4]

1.4.2.2. Système Ti-Ni

◇ Diffusion simple

Le phénomène de diffusion du nickel dans le titane et réciproquement a été étudié notamment par Laeng *et al.* [133] et Li *et al.* [134]. Ils en ont calculé des taux de diffusion : à 750°C, $D(\text{Ti})_{\text{Ni}} = 5,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $D(\text{Ni})_{\text{Ti}} = 7,0 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et à 950°C, $D(\text{Ti})_{\text{Ni}} = 1,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $D(\text{Ni})_{\text{Ti}} = 2,0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Le nickel diffuse donc 100 à 1000 fois plus vite (dans le titane) que le titane (dans le nickel), selon la température. On peut également remarquer que la diffusion du nickel dans le titane est du même ordre de grandeur que celle de l'oxygène [112].

◇ Croissance des intermétalliques

Les intermétalliques TiNi_3 et Ti_2Ni peuvent être créés par diffusion solide. En effet, lorsqu'on atteint le seuil de solubilité du titane dans le nickel ou du nickel dans le titane, on forme la nouvelle phase, mais ils peuvent également résulter d'une réaction chimique (comme pour TiNi). Pour savoir quelle phase est thermodynamiquement la plus favorable, les enthalpies de formation doivent être comparées. Dans [133] et [134], on trouve que $\Delta G^\circ(\text{TiNi}_3) < \Delta G^\circ(\text{Ti}_2\text{Ni}) < \Delta G^\circ(\text{TiNi}) < 0$. Les trois phases sont donc stables mais le TiNi_3 est plus facile à former. Mâaza *et al.* [136] et Dybkov [137] arrivent à la même conclusion en comparant les rayons atomiques ($r_{\text{Ni}} = 1,245 \text{ \AA} < r_{\text{Ti}} = 1,465 \text{ \AA}$) et les températures de fusion ($T_{\text{f}(\text{Ni})} = 1453^\circ\text{C} < T_{\text{f}(\text{Ti})} = 1668^\circ\text{C}$).

Le TiNi est l'intermétallique le moins favorisé par une réaction directe entre le nickel et le titane. Il peut cependant se former par trois réactions : entre Ti_2Ni et Ni , entre Ti et TiNi_3 et entre Ti_2Ni et TiNi_3 , ces trois réactions ayant une enthalpie négative [133].

Cependant, la formation de ces intermétalliques (schématisée Figure 22) est uniquement un point de départ. Lorsque la température est suffisante, ces phases se forment rapidement. En revanche leur vitesse de croissance respective dépendent de la température et sont généralement étudiées grâce à des isothermes.

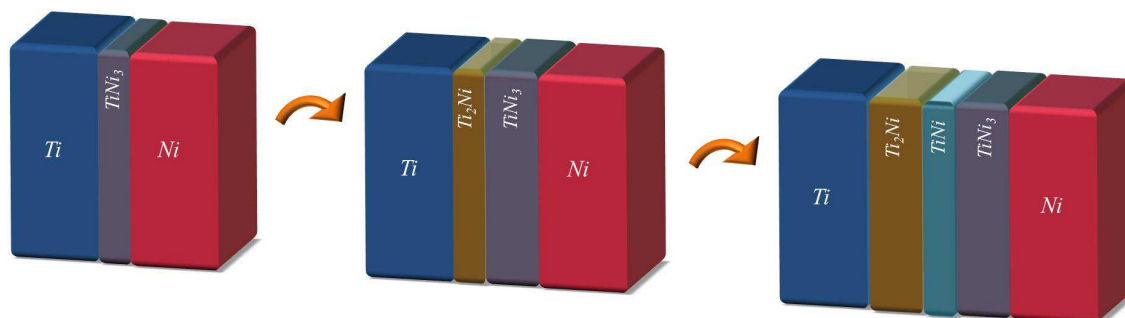


Figure 22 : Schéma de formation des intermétalliques à partir de titane et nickel purs. Les épaisseurs réelles évoluant de manière significative en fonction de la température et du temps de cycle (Figure 23), celles schématisées ne doivent pas être considérées comme représentatives

Expérimentalement, la diffusion solide Ti/Ni et la croissance des intermétalliques a été étudiée par Bastin entre 550°C et 940°C sur des temps d'isothermes très longs (jusqu'à 500 h) [138].

Il a observé une croissance parabolique ($d^2=k \cdot t$) pour le TiNi. Concernant le Ti_2Ni , sa croissance est plus rapide durant les six premières heures d'isotherme que par la suite, où elle devient parabolique. De manière générale, elle est très lente par rapport à celle des autres intermétalliques. Ces résultats sont visibles sur le graphique reporté Figure 23 (a). Les mêmes observations ont été réalisées par Garay [139] qui note cependant la présence d'un temps d'incubation avant la croissance parabolique des trois intermétalliques à 700°C (Figure 23 (c)).

La vitesse de croissance du Ti_2Ni dépend fortement des conditions, notamment de la température et de la présence ou non de la solution solide $\beta-Ti_{(Ni)}$. En effet, indiqué sur la Figure 23 (b), la formation de cette solution solide, à 770°C, induit une discontinuité et un net ralentissement de la vitesse de croissance du Ti_2Ni .

L'ensemble de ces travaux concerne la croissance en diffusion solide et est réalisé à partir de sources de matières considérées comme infinies. Ces résultats seront donc modifiés par l'apparition d'une phase liquide ainsi que par l'utilisation de quantités de matière finies et de cycles ayant un temps de palier court.

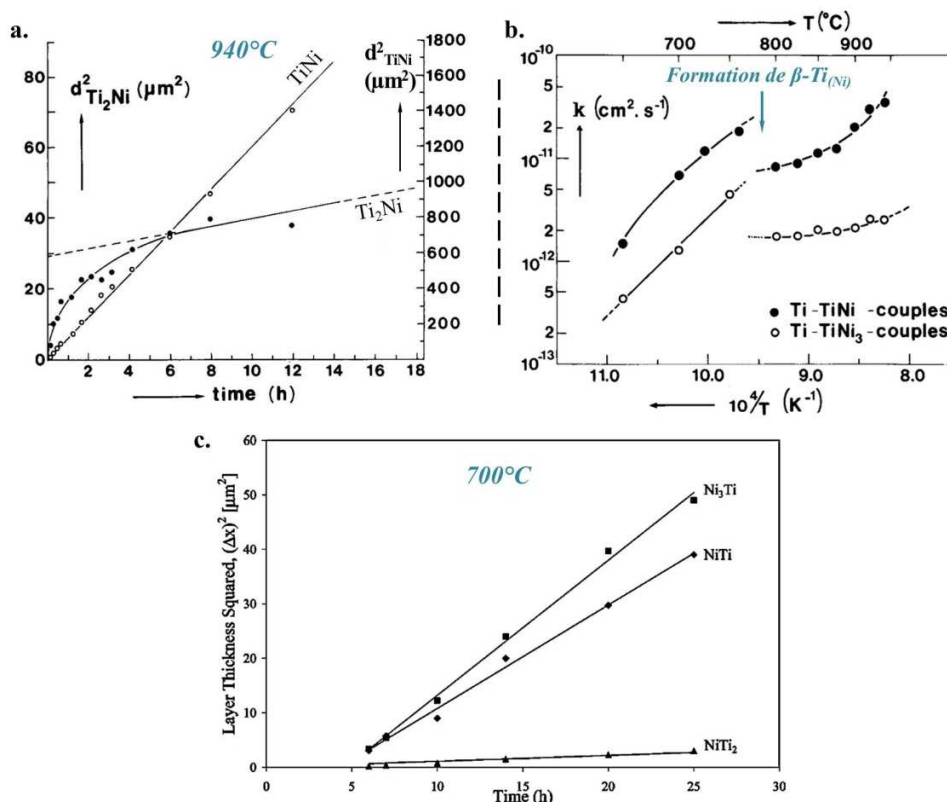


Figure 23 : Reproductions d'après [138], [139]. (a) Etude de la croissance du TiNi et du Ti₂Ni en fonction du temps, à partir du couple Ti-TiNi₃. (b) Evaluation de la croissance du Ti₂Ni formé à partir des couples Ti-TiNi et Ti-TiNi₃. (c) Epaisseurs des intermétalliques mesurées en fonction du temps (à 700°C) à partir du couple Ti-Ni.

1.4.2.3. Réactions d'oxydoréduction

La mise en présence d'espèces ayant des degrés d'oxydation différents (comme c'est le cas pour ZrO₂, Ti, Ni et leurs oxydes) peut mener à des réactions d'oxydoréduction. Celles-ci peuvent être (ou non) thermodynamiquement favorisées. Il est possible de le savoir en se basant sur des calculs d'enthalpie libre ($\Delta_r G^\circ$), présentés sous la forme de diagrammes d'Ellingham (Figure 24). L'enthalpie libre se calcule grâce à la seconde loi de la thermodynamique :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

Avec $\Delta_f H^\circ$ l'enthalpie standard de formation et $\Delta_r S^\circ$ l'entropie standard de réaction, indépendantes de la température par approximation d'Ellingham, sur des domaines de température ne comportant pas de changement d'état. Les données thermodynamiques listées dans le Tableau 11 permettent de calculer les enthalpies libres et de les tracer en fonction de la température. Le diagramme d'Ellingham avec les espèces concernées (et dont les données thermodynamiques ont été trouvées) est tracé Figure 24.

Tableau 11: Enthalpies, entropies et températures de fusion de plusieurs éléments

Espèces	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r S^\circ$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	T _{fusion} (K)
O ₂	0	205	
Ti	0	30,72	1668-1675
TA6V			1650
TiO ₂	-945	50,3	1630-1850
Ni	0	29,9	1453
NiO	-239,7	38	
Zr	0	39	2133
ZrO ₂	-1086	50,6	2716

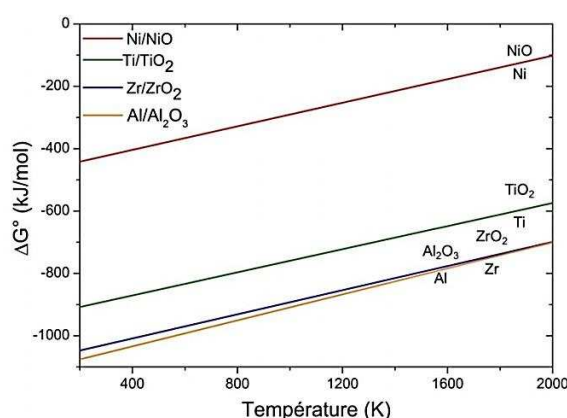


Figure 24: Diagramme d'Ellingham des couples (Ni, NiO), (Ti, TiO₂), (Al, Al₂O₃) et (Zr, ZrO₂)

Ces données thermodynamiques montrent qu'en considérant le couple Ti/ZrO₂, la réaction d'oxydoréduction aboutissant à la formation de TiO₂ n'est pas favorisée. Les calculs d'enthalpie libre à 850°C de Hanson *et al.* vont dans le même sens pour l'ensemble des oxydes de titane (TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅, Ti₄O₇ et TiO₂) [128].

Cependant, ces calculs sont réalisés pour une réduction complète de la zircone et la formation de zirconium. En pratique, la zircone est seulement partiellement réduite par une diffusion d'oxygène vers le titane, que ce soit en présence de nickel ou non. On peut noter que cette diffusion est relativement rapide aux températures atteintes lors des cycles de brasage. En effet à 1000°C l'oxygène traverse 30 μm de 3Y-TZP en 1 s soit 30·10⁻⁶ m·s⁻¹ [34].

1.4.2.4. Diffusion d'oxygène

La diffusion des espèces ne concerne pas seulement les atomes de nickel et de titane, mais aussi ceux d'oxygène, issus de la zircone. D'autant plus que la mobilité des ions d'oxygène est significativement augmentée par la présence de lacunes au sein de la maille de 3Y-TZP [34]. Cette migration de l'oxygène de la zircone vers le titane va impacter le système sur plusieurs points, qui sont plus ou moins étudiés dans la littérature.

◇ Système Ti-O

Le diagramme Ti-O reporté Figure 25 montre que l'oxygène est extrêmement soluble dans la phase α-Ti : jusqu'à 34 at% au-dessus de 600°C. L'oxygène réagit fortement avec le titane dès 500°C et occupe les sites interstitiels du réseau hexagonal compact du α-Ti. A cause de la modification des paramètres de maille, le métal devient moins ductile à température ambiante, plus dur, au détriment de sa plasticité et sa ténacité [108]. Une proportion importante d'oxygène dans le matériau le fragilise et augmente sa dureté. Pour cette raison, les brasages en présence de titane se réalisent généralement sous vide secondaire ($P < 10^{-5}$ mbar).

Par ailleurs, l'oxydation du titane en surface est connue : une couche passivante de TiO_2 d'épaisseur généralement inférieure à 10 nm se forme rapidement [140]. Son caractère passivant dépend de la température du milieu. Cette couche est cristalline lorsqu'elle est formée à haute température (rutile) et amorphe à basse température (anatase). Elle est non poreuse (barrière à l'hydrogène), est très stable chimiquement, même si elle peut être attaquée par les acides : HCl , H_2SO_4 , NaOH et HF .

Lors du brasage avec une céramique, la formation des différents oxydes est favorisée aux températures utilisées [141]. Il semblerait que le type d'oxyde formé dépende de l'activité du titane (c'est-à-dire de sa concentration) et du temps de diffusion. TiO , étant l'oxyde le plus riche en titane, sera donc la phase la plus stable quand le titane est présent en grandes concentrations [114] alors que les oxydes riches en oxygène se formeront pour des temps de brasage plus longs [142]. Les observations les plus fréquemment reportées concernent le TiO et le TiO_2 [124], [143].

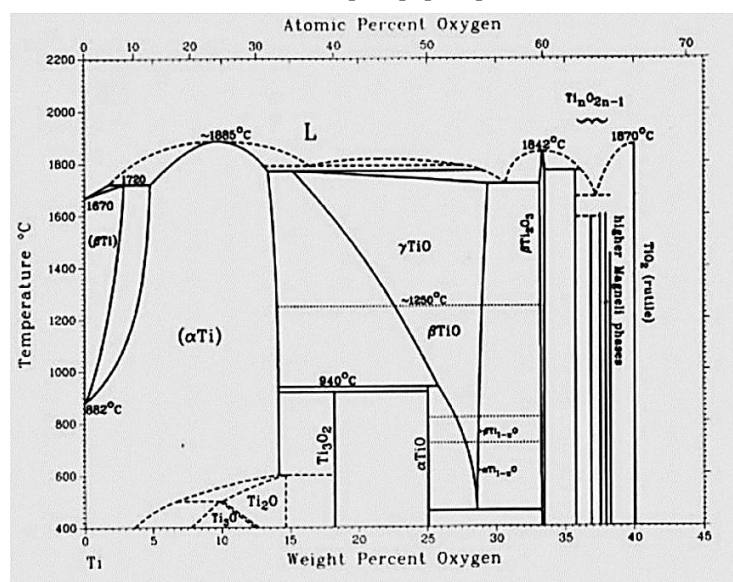


Figure 25: Diagramme Ti-O [40]

◇ Système Ti-O-Ni

La présence d'oxygène dans le titane peut également avoir un effet important sur la diffusion du nickel dans le titane. Cette dernière peut être abaissée jusqu'à trois ordres de grandeur [144], via une diminution du pré-facteur D_0 , l'énergie d'activation est par contre conservée. Physiquement, cela équivaut à un effet bloquant : il y a moins de sites disponibles pour les atomes de nickel. Cela peut éventuellement rendre plus difficile la formation des différents intermétalliques.

L'oxydation d'un alliage TiNi mène à la formation d'oxydes de titane et d'oxydes complexes de Ti/Ni (comme le $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$) [143]. Dans le cas d'un brasage Ti/Ni/ZrO_2 , la formation de ces oxydes témoigne d'une réaction chimique entre le titane et la zircone. Ces phases participent grandement à l'accroche entre la zircone et le titane, grâce notamment à une amélioration du mouillage. Lorsque ces phases sont absentes

ou discontinues, l'adhésion est faible, voire nulle [117], [125]. Cependant, les TiO_x sont des phases fragiles avec des coefficients d'expansion thermique proches de $8,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [26], il faut donc limiter leur épaisseur (à 1 ou 2 μm maximum) [117], [128]).

◇ Zircone sous-stœchiométrique ZrO_{2-x}

La diffusion de l'oxygène de la zircone vers le titane impacte également la zircone qui devient sous-stœchiométrique. Ce changement est marqué par une coloration de la zircone en noir ou gris foncé et est très souvent relevé dans le cas d'un brasage [26], [33], [128], [131]. Des exemples (Figure 26) sont illustrés dans les travaux de Pimenta *et al.* et Hanson *et al.* [118], [128].

Cette coloration est influencée par la température de brasage, le temps de palier, la nature du substrat auquel la zircone est brasée ou encore la teneur de métal actif [131], [141]. Elle n'est pas le reflet d'un changement de phase, mais d'une seule sous-stœchiométrie ZrO_{2-x} , avec x évaluée à $0 \leq x \leq 0,02$ [128].

Dans certains cas comme en orthopédie, la zircone peut être recuite sous air pour lui redonner un aspect plus clair. Cependant, ce traitement n'est pas toujours envisageable, il convient alors d'étudier l'impact de cette sous-stœchiométrie. Il a établi précédemment que le vieillissement hydrothermal de la zircone serait *a priori* ralenti si les lacunes d'oxygène étaient plus nombreuses. Cependant, peu d'études ont été menées sur le sujet et aucune, à notre connaissance, ne porte sur un cas pratique. Nous allons donc nous y intéresser à travers notre système.

Concernant l'évolution des propriétés mécaniques, quelques équipes ont mesuré la micro-dureté sans y trouver d'effet négatif [141] ou encore ont regardé l'impact de l'épaisseur de zone noircie sur la force du joint sans y voir de corrélation [128]. Mais aucune étude ne semble avoir été réalisée sur les propriétés générales, afin notamment de savoir si ces lacunes d'oxygènes rendaient la zircone plus fragile.

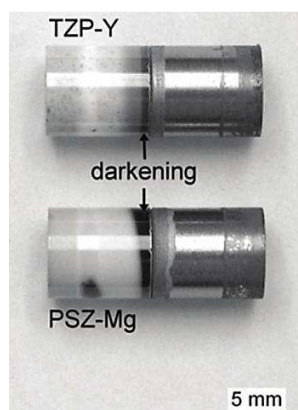


Figure 26 : Brasures $\text{ZrO}_2/\text{Ag-28Cu}/\text{TA6V}$ après un cycle à 820°C [118]

1.4.2.5. Mouillabilité de la zircone

La zircone est un oxyde ionocovalent, alors que le nickel, le titane et leurs intermétalliques sont métalliques. Cette différence de nature sera atténuée par la formation d'une couche d'oxyde de titane et d'une autre d'oxyde d'intermétallique. La présence de cette interface permettra d'améliorer le mouillage, comme vu précédemment [113].

La présence du $\text{Ni}_2\text{Ti}_4\text{O}$ améliore d'autant plus la mouillabilité qu'il a une structure similaire au Ti_2Ni , appartenant au même groupe d'espace ($\text{Fd}3\text{m}$, système cubique) [145].

1.4.3. Conclusion

Le brasage titane-zircone via un apport en nickel a déjà été utilisé, mais les phénomènes mis en jeu n'ont jamais été étudiés de manière précise. En effet, un certain nombre d'études préalables se concentrent sur la diffusion solide à basses températures dans le système Ti-Ni, d'autres travaillent sur la formation des joints de brasage, en observant les phases formées en fonction du cycle thermique imposé, mais sans étudier la trajectoire réactionnelle.

Le travail qu'on se propose de mener consiste, dans un premier temps, à cerner les difficultés inhérentes aux matériaux mais aussi aux épaisseurs des différentes couches formées. Dans un second temps, différents moyens d'étude seront envisagés et utilisés afin de comprendre et de maîtriser le chemin réactionnel d'une brasure Ti-Ni- ZrO_2 fonctionnelle.

Les difficultés liées au système sont nombreuses et il convient de les rappeler ici.

Biocompatibilité : Il faut éviter la formation d'intermétalliques non-biocompatibles, comme le TiNi_3 ou la présence de nickel pur résiduel. Cela passe par le contrôle de la durée du cycle thermique mais aussi des quantités de matière initiales et du rapport Ti/Ni, dans le but de consommer le nickel en excès.

Réactions redox : elles influent sur plusieurs plans. Tout d'abord, la formation d'une couche d'oxyde de titane TiO_x est indispensable pour le mouillage et l'accroche du joint sur la zircone. Cependant, l'épaisseur de cette couche est à maîtriser car elle est fragile. De plus, une oxydation prononcée du titane peut diminuer ses propriétés mécaniques et entraver la diffusion du nickel. Enfin, l'influence d'une sous-stœchiométrie en oxygène de la zircone sur les propriétés mécaniques et sur le vieillissement n'est pas clairement établie dans la littérature. Cet aspect sera donc à considérer avec précautions, même si notre étude permettra d'obtenir quelques données. Le brasage s'effectuera sous vide secondaire afin de limiter l'oxydation du titane.

Fragilité des phases : l'intermétallique Ti_2Ni qu'on se propose de former à l'interface $\text{ZrO}_2/\text{TA6V}$ est plus fragile, moins ductile que le TA6V. Son épaisseur doit donc être limitée, comme celle du TiO_x .

Cycle thermique : La maîtrise de l'ensemble des couches se fait via le cycle thermique : la température, le temps de palier et les rampes de montée et de descente en température. La température maximale va déterminer la quantité de phase liquide présente dans le système et donc influencer sur l'épaisseur de l'interface formée. Le reste du cycle ne doit pas être négligé car il influe sur la diffusion, les cinétiques de croissance des phases et les contraintes résiduelles introduites dans les différentes couches.

Epaisseurs et Géométrie : L'utilisation de feuilles fines (quelques dizaines de micromètres d'épaisseur) rend le système fragile car les fissures peuvent donc apparaître rapidement et limite les sources de matières.

La géométrie annulaire impose une précision de centrage lors de l'empilement des matériaux.

Contraintes résiduelles : Elles apparaissent dans les matériaux anisotropes mais aussi dans les assemblages multi-matériaux après tout cycle thermique. Dans le cas d'assemblages, les contraintes résiduelles sont le résultat de différences de coefficients d'expansion thermique. Plus ces différences sont grandes, plus les contraintes résiduelles sont importantes, cela peut entraîner la fissuration. Cet aspect est à surveiller avec une attention particulière en présence de matériaux fragiles et non ductiles, comme la zircone, qui ne peuvent relaxer les contraintes et donc se fissurent. L'utilisation du TA6V peut se révéler problématique à hautes températures à cause de la forte augmentation de son CET.

L'utilisation de nickel sous forme de feuillards adaptés à la géométrie du dispositif permet une mise en place de l'empilement relativement aisée. Le brasage se réalise de manière *in situ*, la diffusion permettant la formation de l'interface voulue.

La configuration à atteindre après brasage est schématisée Figure 27. Elle comprend la zircone, une fine couche d'oxyde(s) de titane et d'intermétallique puis une couche de Ti_2Ni et finalement le feuillard de TA6V.

Pour parvenir à comprendre les différents mécanismes mis en jeu, plusieurs essais peuvent être mis en place. Nous pourrions notamment nous appuyer sur des études de déformation, de diffusion et de mouillabilité des différents matériaux. Un brasage à basse température ou des rampes de descente en température lentes pourront être envisagés pour minimiser les contraintes résiduelles.

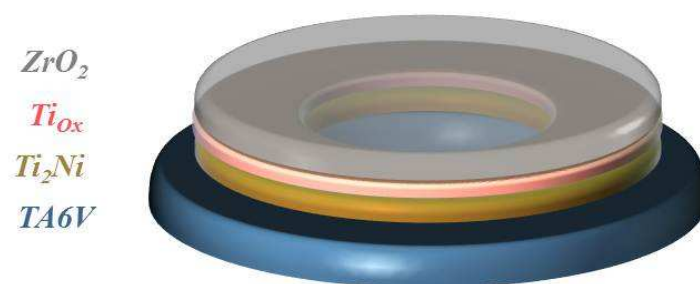


Figure 27: Schéma de la configuration à atteindre

2. Zircone

2.1. Caractérisation d'un film mince commercial de zircone yttrée

La zircone choisie pour élaborer le boîtier est la zircone yttrée E-strate[®] élaborée par ENrG Inc. [146] (Buffalo, New-York, Etats-Unis) grâce à un procédé de coulage en bande et de frittage. La zircone se présente sous forme de feuilles d'épaisseur régulière (40 μm), de surface plane mais non polie et de couleur blanche translucide. De plus, elles sont relativement flexibles. Une photographie d'une feuille est présentée Figure 28.



Figure 28: Photographie d'une feuille de zircone en flexion [146]

Les échantillons sont reçus sous forme de feuilles circulaires (avec un diamètre de 40 mm), carrées (50x50 mm²) ou rectangulaires (20x50 mm²). Les feuilles circulaires sont utilisées telles quelles lors des brasages. La plupart des autres études sont réalisées sur des échantillons clivés à partir de feuilles initiales, ils mesurent environ 1x1 cm². D'autres traitements spécifiques peuvent avoir été utilisés, ils sont dans ce cas systématiquement précisés.

2.1.1. Structure cristalline et état de surface

Les feuilles de zircone n'ont pas été polies à la fin de leur processus de fabrication. Leur surface est donc aisément observable par microscopie MEB, sans traitement thermique, et une taille de grain d'environ 450 ± 50 nm a pu être déterminée. Les observations en surface et en coupe sont visibles Figure 29.

Une rugosité moyenne (R_a) de 27 ± 1 nm a été mesurée par AFM. Cette rugosité est plus importante que celles caractérisant habituellement les zircons (entre 2 et 20 nm [62], [69]). Les zircons sont usuellement polies, surtout quand elles sont employées en orthopédie, afin de limiter l'usure et la formation de débris suite aux frottements répétés des prothèses.

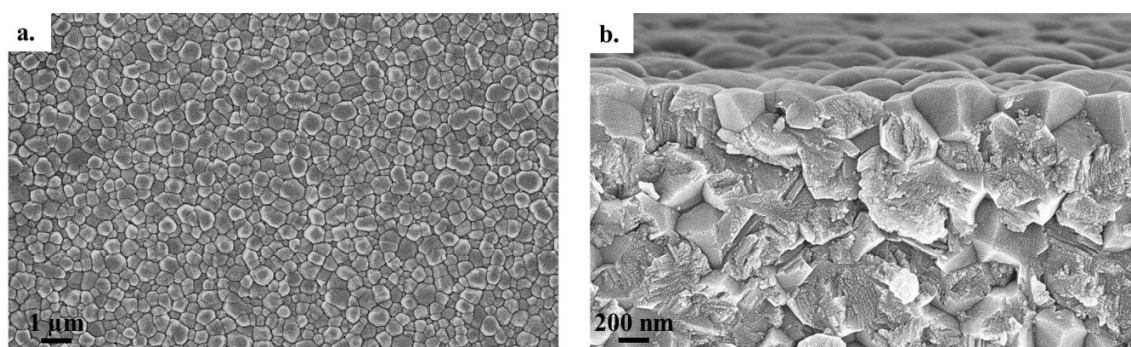


Figure 29: Observations MEB d'une zircone initiale (a) en vue de surface et (b) en vue de coupe

La structure cristalline a été caractérisée par DRX (Figure 30). Les phases monoclinique et cubique semblent être présentes en faibles quantités, le matériau étant majoritairement sous la forme quadratique. La fraction de phase monoclinique est d'environ 2 at%. Ce type de composition est classique pour les zircons 3Y-TZP obtenues après un frittage lent, comme décrit au paragraphe 1.2.4 [147].

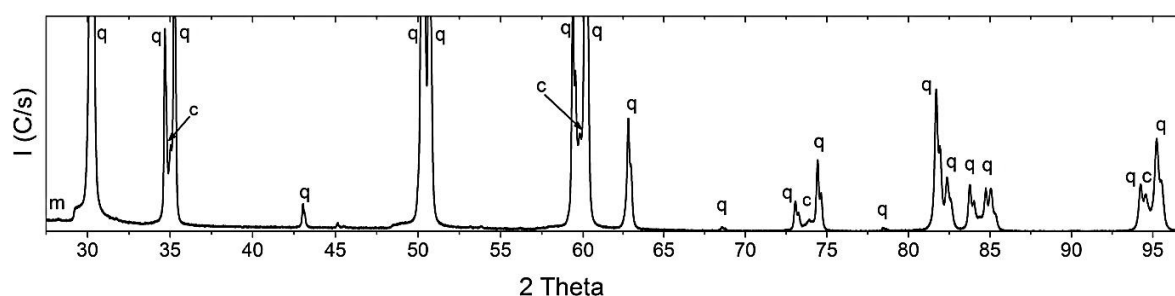


Figure 30: Diffractogramme d'une zircone initiale, les pics monocliniques, quadratiques et cubiques sont respectivement désignés par les lettres m, q et c

Les analyses EDX réalisées au MET ont permis de détecter 1 at% d'aluminium (sûrement utilisé lors du processus de broyage des poudres) ainsi que de différencier deux types de grains : des grains pauvres en yttrium (quadratiques) et des grains riches (cubiques), contenant respectivement 2,25 mol% et 6,5 mol% de Y_2O_3 . Cette inhomogénéité de répartition est nette sur une carte d'analyse EDX (Figure 31).

Grâce aux données obtenues en DRX, les paramètres de maille ont été calculés : $a = 3,6039 \text{ \AA}$ et $c = 5,1779 \text{ \AA}$ pour la phase quadratique et $a = 5,129 \text{ \AA}$ pour la phase cubique. Les paramètres obtenus pour la phase quadratique sont très proches de ceux de la carte 00-060-0503, établie pour une zircone 3Y-TZP contenant 2,49 mol% d' Y_2O_3 . Les résultats diffèrent d'un facteur $3 \cdot 10^{-4}$.

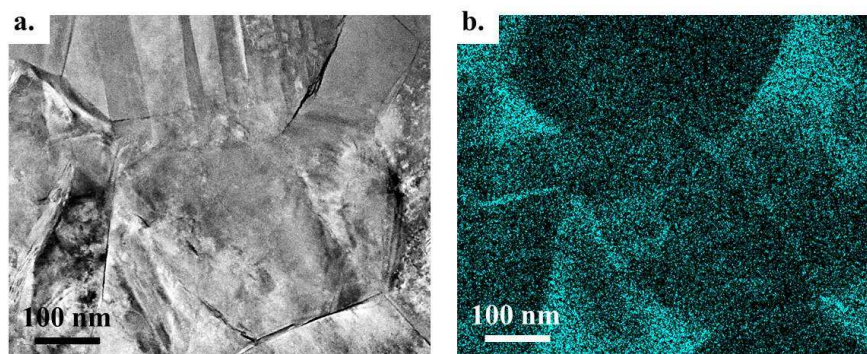


Figure 31: (a) Observation MET en mode HAADF d'une zone non transformée d'un échantillon de zircone et (b) Carte d'analyse EDX sur la même zone avec colorisation en bleu en fonction de la concentration en yttrium : les zones sombres sont pauvres en yttrium, les claires sont riches en yttrium

2.1.2. Etat des micro-contraintes

◇ Etat moyen d'un échantillon initial

Une analyse DRX montre que les échantillons ne présentent pas de macro-contraintes : les feuilles ne sont ni en traction, ni en compression.

En revanche, la présence de micro-contraintes a été relevée. L'état des microdéformations a été calculé dans les échantillons non clivés, clivés et recuits à 1200°C, afin d'évaluer l'état initial du matériau mais aussi de vérifier l'effet éventuel d'un clivage ou d'un recuit sur celui-ci. Pour cela, les largeurs à mi-hauteur (FWHM) de 18 pics quadratiques ont été calculées pour chacun des trois types d'échantillons. Elles sont reportées Figure 32 pour un échantillon non clivé et non vieilli.

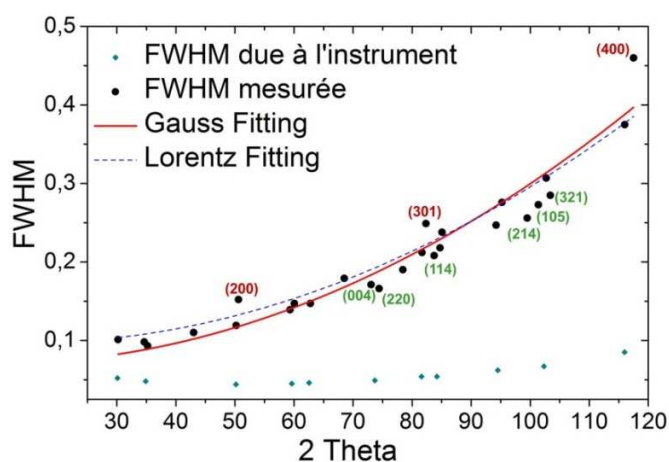


Figure 32: FWHM mesurées sur une zircone initiale non clivée en fonction de 2 Theta

Comme expliqué dans l'annexe B., la différence entre les FWHM mesurées et les FWHM_i dues à l'instrument est imputable à la taille des cristallites ainsi qu'aux microdéformations. Afin d'estimer au mieux la part de chacune de ces composantes, des approximations gaussiennes et lorentziennes ont été faites. Les deux courbes obtenues sont relativement proches.

Dans les deux cas, la taille de grain est fixée à 500 nm (valeur obtenue à partir des observations MEB). Cependant, plusieurs tests ont montré qu'une modification de cette taille de grain (en restant dans le même ordre de grandeur) n'affectait pas significativement le résultat. En revanche, l'évaluation des microdéformations impacte de manière importante les courbes d'approximation. Ce sont essentiellement ces dernières qui expliquent la différence importante entre l'instrument et l'échantillon.

Les résultats obtenus pour les trois types d'échantillons sont identiques et sont reportés au Tableau 12 : On a $\epsilon_{\text{gauss}} = 2,1 \cdot 10^{-3}$. Il y a donc une présence significative de microdéformations au sein du matériau, certainement en raison de l'anisotropie des CET de la phase quadratique. Cette anisotropie augmente les contraintes résiduelles lors du refroidissement après le frittage des feuilles de zircone, et un traitement thermique ne les diminue pas. Le clivage effectué pour obtenir les échantillons n'introduit donc pas de microdéformations particulières.

Tableau 12: Estimations des microdéformations présentes dans les échantillons de zircone non clivée, clivée et traitée thermiquement

Microdéformations	Echantillon	Non clivé	clivé	Traité thermiquement
ϵ_{Gauss}		$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
$\epsilon_{\text{Lorentz}}$		$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$

◇ Origine mécanique

Il existe une dispersion importante des FWHM mesurées sur l'échantillon, certains plans sont plus contraints que d'autres. Par exemple sur la Figure 32 trois points sont nettement au-dessus de la courbe d'approximation. Il s'agit des plans signalés en rouge d'indices (200), (301), (400) qui sont particulièrement déformés. Les plans signalés en vert sont quant à eux plutôt moins déformés que la moyenne des plans de l'échantillon (par exemple : (004), (220), (114), (214), (105) et (321)).

Toutes les formes de zircone (monoclinique, quadratique et cubique) sont anisotropes du point de vue de leurs propriétés élastiques. En prenant en compte le tenseur des constantes élastiques d'une zircone quadratique (pure) [148], on peut montrer que :

- Les directions les plus déformables (module d'Young minimum et coefficient de Poisson maximum) sont les normales à la famille de plans (101).
- Les directions les moins déformables (module d'Young maximum et coefficient de Poisson minimum) sont les normales aux familles de plans (110) et (001).

Tableau 13: Modules d'Young et coefficients de Poisson de normales aux plans (101), (110) et (001) d'une zircone quadratique (pure) [148]

	E (GPa)	ν
Normale à (101)	160	0,32
Normale à (110)	289	0,22
Normale à (001)	246	0,15

La zircone quadratique possède une symétrie d'ordre 4, ce qui signifie par exemple que les plans (110) et (1-10) font partie d'une seule famille de plans ainsi que les plans (101) et (011).

Le calcul des angles entre les plans relevés Figure 32 et ceux du Tableau 13, met en avant que les plans les plus microdéformés, (200)/(400) et (301), sont en effet approximativement perpendiculaires au plan (101) ou à un plan appartenant à la même famille (Tableau 14).

De même, les plans les moins microdéformés sont perpendiculaires ou presque à un plan appartenant à la famille des plans (110) et (001) (Tableau 14).

Tableau 14: Angles (en degrés) entre les plans relevés Figure 32 et les plans (101), (110) et (001)

Familles de plans	(200)	(301)	(004)	(220)	(114)	(214)	(105)	(321)
(101)	90,0	82,6	-	-	-	-	-	-
(110)	-	-	90,0	90,0	90,0	78,6	78,7	78,9
(001)	-	-	0	90,0	-	-	-	79,1

En résumé, les grains qui présentent des directions rigides dans le plan du film sont moins déformés que les autres et inversement. Cependant, c'est l'évolution de la moyenne de l'ensemble de ces microdéformations qui nous intéresse et qui est évaluée Tableau 12 pour des zircons non vieillis.

2.1.3. Etude de la dilatation lors d'un cycle thermique

La dilatation de feuilles de 40 μm ne peut être mesurée par nos équipements (Annexe C). Un échantillon de zircone 3Y-TZP d'épaisseur plus importante (4,77 mm) a dû être utilisé. Sa réponse au cycle thermique est reportée Figure 33. Les CET mesurés lors de la montée et lors de la descente en température sont identiques : $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (entre 20 et 980°C). Cette valeur est supérieure à celle habituellement donnée dans la littérature ($10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ou à celles données par le fournisseur pour les feuilles ENrG : $8,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à température ambiante et $10,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à 1000°C.

Il est important de noter que la déformation de la zircone semble uniforme et régulière sur l'ensemble du cycle thermique (jusqu'à 980°C).

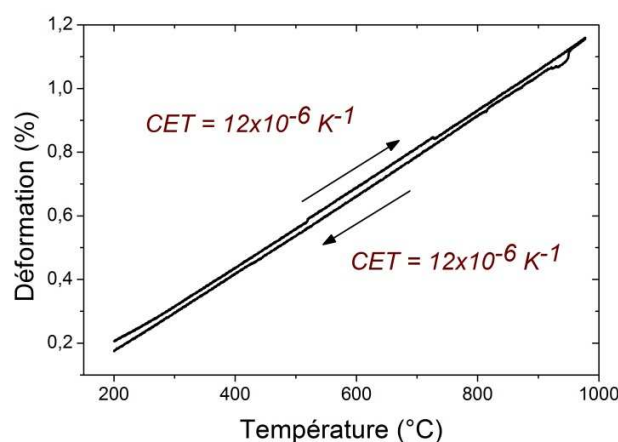


Figure 33: Etude de la déformation d'une zircone épaisse (4,77 mm) en fonction de la température

2.1.4. Propriétés optiques initiales

Les propriétés optiques des feuilles de zircone constituent une caractéristique importante du matériau pour l'application visée. Or, la zircone étant usuellement utilisée sur des échantillons épais, ces caractéristiques ont jusqu'à présent été rarement étudiées. Des mesures ont donc été réalisées sur des échantillons initiaux mais également après vieillissement afin d'estimer l'impact de la transformation de phase.

L'ensemble des propriétés a été mesuré par spectrométrie UV-Vis-PIR entre 250 et 2000 nm et les courbes correspondantes sont présentées sur la Figure 34. Ces mesures révèlent que les feuilles ENrG sont semi-transparentes aux PIR, gamme de longueurs d'onde intéressante pour notre application. Par exemple, à $\lambda = 850 \text{ nm}$, la transmission totale avoisine 70% avec une transmission diffuse de 27%. La réflexion totale est quant à elle de 29%.

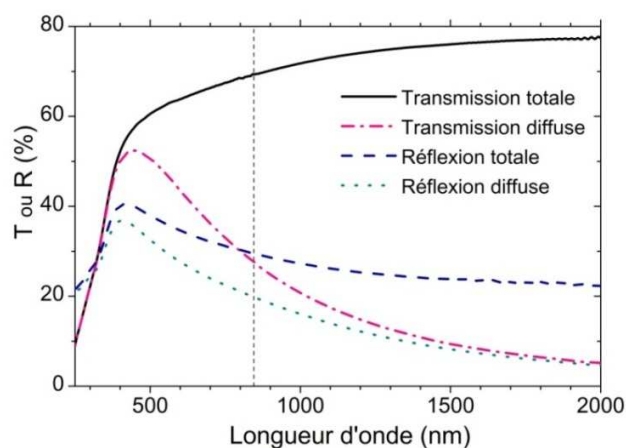


Figure 34: Propriétés optiques (transmission et réflexion) d'une feuille zircone en fonction de la longueur d'onde

Grâce au montage présenté Figure 8, la durée de la recharge des micro-batteries par un module CIGS, à travers une peau de porc a été évaluée à une heure. En prenant en plus en compte la transmission à travers la zircone (70%), cette durée de recharge s'allonge à 1 h 24 min.

Donc sur la base de ces résultats, la transmission transcutanée dans le PIR apparaît suffisante pour envisager l'emploi de modules photovoltaïques pour recharger des micro-batteries situées dans un boîtier implanté.

2.2. Vieillissement hydrothermal

2.2.1. Méthode de vieillissement, autoclave

L'étude de vieillissement hydrothermal des échantillons de zircone a été menée dans l'autoclave 4748 de la société Parr sur des échantillons d'environ 1x1 cm². L'enceinte interne est une bombe en Téflon® d'un volume de 120 mL. Des étagères, également en Téflon®, ont été réalisées afin de permettre le vieillissement simultané de sept échantillons sans qu'ils ne se recouvrent les uns les autres. Elles réduisent le volume disponible à 100 mL. En général, plusieurs essais ont été réalisés pour un même temps de vieillissement.

Lors de la mise en autoclave, une grande partie de l'enceinte est remplie avec de l'eau déionisée (environ 80 mL), préalablement portée à ébullition. Une fois fermé, l'autoclave est placé dans une étuve à 134°C, la pression de la vapeur d'eau est alors de 2 bar. A la fin du temps de vieillissement, l'autoclave est laissé à l'air libre durant une heure avant d'être ouvert.

Cette méthode d'étude répond aux exigences imposées par la norme ISO 13356 relative aux zircons implantés dans le corps humain [66]. Des études précédentes ont pu établir que la microstructure d'un échantillon de zircone évoluait de la même manière après une heure dans de telles conditions qu'après trois ou quatre années *in vivo* à 37°C [77].

Des essais ont été réalisés afin d'étudier l'impact du placement des échantillons dans l'autoclave. Ni leur place au sein de l'autoclave, ni le fait d'être en présence d'eau liquide ou de vapeur d'eau n'a d'influence sur le vieillissement. Des essais de vieillissement accélérés ont été réalisés jusqu'à 200 h en autoclave.

2.2.2. Estimation du vieillissement par DRX et comparaison à la norme ISO

L'évolution de la fraction de phase monoclinique a été suivie classiquement par DRX en fonction du temps passé en autoclave. Les résultats sont présentés Figure 35 et sont comparés à la limite imposée par la norme ISO13356 [66], à savoir une augmentation de phase monoclinique inférieure à 25% après 5 h en autoclave à 134°C, sous 2 bar.

Les feuilles de zircone EnrG ont initialement une fraction de phase monoclinique d'environ 2%. Cette fraction atteint un plateau (76%) après 150 h de vieillissement. Cette saturation est une conséquence de la présence de phase cubique, phase très stable non sensible au vieillissement. Comme précédemment (1.2.4), des grains cubiques sont présents au sein de la phase quadratique après un frittage lent. De fait, à partir du plateau constaté Figure 35, il est possible d'évaluer la fraction de cette phase à environ 24%.

Après 5 h en autoclave, le vieillissement moyen est de 8,7% et après 15 h, il est de 21,7%. Ces résultats montrent que le vieillissement progresse plus lentement que dans certaines études précédentes (réalisées sur des zircons massives) [47], [69], [149]. Cependant, la cinétique peut être comparée à certains travaux récents [72], [81].

Concernant la norme ISO13356 (qui impose $\Delta X_m < 25\%$ après 5 h), les résultats obtenus sont extrêmement encourageants. Le vieillissement observé ne devrait pas être le critère bloquant pour une utilisation *in vivo* des feuilles ENrG.

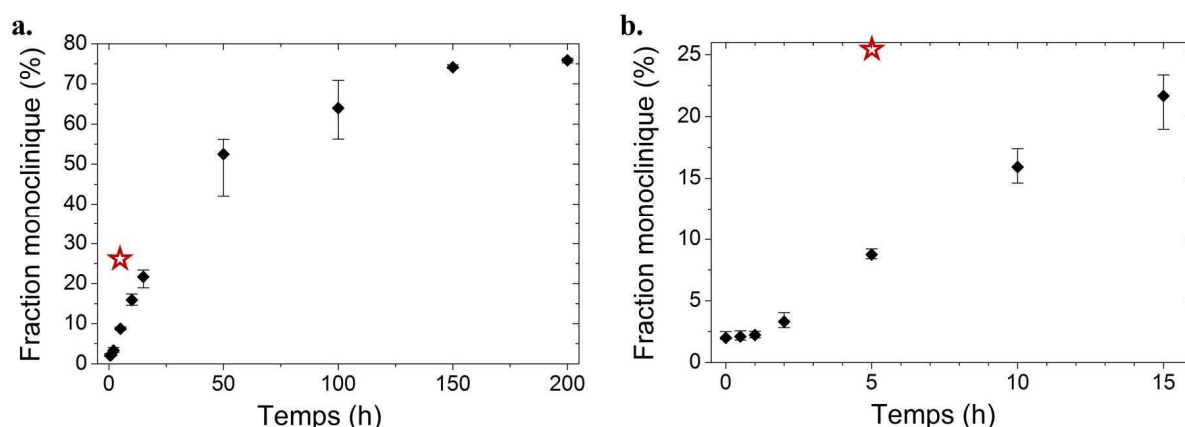


Figure 35: Evolution de la fraction de phase monoclinique en fonction du temps passé en autoclave (a) entre 0 et 200h et (b) entre 0 et 15 h. Les étoiles rouges signalent la limite imposée par la norme ISO13356 [66].

2.2.3. Evolution de la microstructure avec le vieillissement

L'évolution de la microstructure peut être observée sur les observations MEB présentées Figure 36 et Figure 37. Ces observations ont été réalisées sur des coupes.

Deux zones présentant deux types de clivages différents peuvent être distinguées sur la Figure 36 : une première zone proche de la surface avec un clivage intergranulaire et une seconde zone présente plus en profondeur avec un clivage intragranulaire. La première zone correspond à une zone vieillie, dans laquelle la transformation est importante. Cette dernière s'étend vers le cœur du matériau pour des durées de vieillissement croissantes, comme décrit par la littérature [74], [75].

Ainsi après 5 h en autoclave, la zone présentant un clivage intergranulaire s'étend sur environ $0,7\ \mu\text{m}$ (de chaque côté de la feuille), soit environ 3,5% de l'épaisseur totale et après 100 h cette zone s'étend sur $4,8\ \mu\text{m}$ (de chaque côté de la feuille), soit 24% de l'épaisseur totale.

Pour une application *in vivo*, le vieillissement atteint après 15 h en autoclave représente une bonne estimation, car il équivaut à environ 45 ans dans le corps humain [47]. Dans le cadre de l'élaboration d'un boîtier, seule une des faces du matériau sera en contact avec le milieu aqueux et donc sujette au vieillissement. Après 15 h de vieillissement accéléré, la zone altérée atteint environ $1,2\ \mu\text{m}$, ce qui représente 3% de l'épaisseur totale de la feuille de zircone, dans le cas d'un vieillissement à partir d'une seule face.

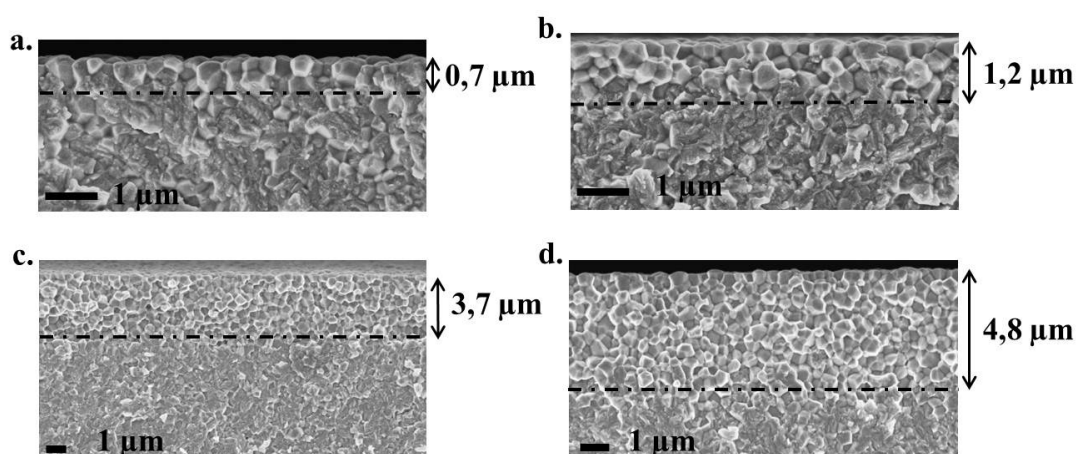


Figure 36: Observations MEB d'échantillons de zircone vieillissants (a) 5h, (b) 15h, (c) 50h et (d) 100h en autoclave à 134°C .

Une seconde conséquence de la transformation q-m concerne l'apparition de microfissures aux joints de grains, mises en évidence Figure 37 (a et c) sur des coupes polies d'échantillons vieillissants 15 h (a et b) et 50 h (c et d). Ces microfissures se situent dans la zone proche de la surface, tandis que le cœur de l'échantillon présente une coupe lisse, sans aucune microfissure détectable à l'observation MEB. Ces microfissures sont une conséquence directe de l'augmentation volumique d'environ 4%, qui accompagne la transformation (q-m) [43].

Les fissures sont en majorité parallèles à la surface et constituent un chemin préférentiel pour le clivage intergranulaire. Ces deux conséquences du vieillissement sont intrinsèquement liées.

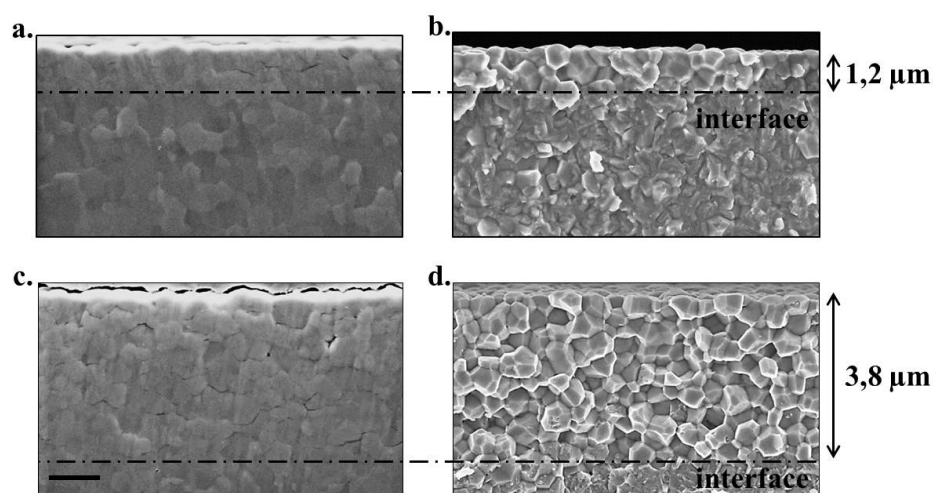


Figure 37: Observations MEB d'échantillons de zircone vieillis (a-b) 15h et (c-d) 50h en autoclave. Les observations (a) et (c) ont été réalisées sur des échantillons polis et les observations (b) et (d) ont été réalisées sur des échantillons non polis. La barre d'échelle est de 1 μm .



Figure 38: Observation MET de l'interface entre la zone transformée (en haut) et la zone non transformée (en bas) d'un échantillon de zircone vieilli 100 h. La direction de la surface est indiquée par la flèche rouge.

Pour compléter ces observations, un échantillon vieilli 100h a été étudié au MET. Les zones vieilles et non vieilles sont aisément identifiables. En effet, l'observation MET révèle les grains monocliniques grâce à la présence de variantes martensitiques. Les grains quadratiques apparaissent plus lisses et présentent un contraste inter-grains plus important. Ce contraste est le signe d'une orientation de grains variée.

L'interface entre les deux zones (Figure 38) peut être localisée avec précision, délimitant la zone vieillie (en haut du cliché) de la zone non vieillie (en bas). Son tracé semble quasiment linéaire et parallèle à la surface de l'échantillon.

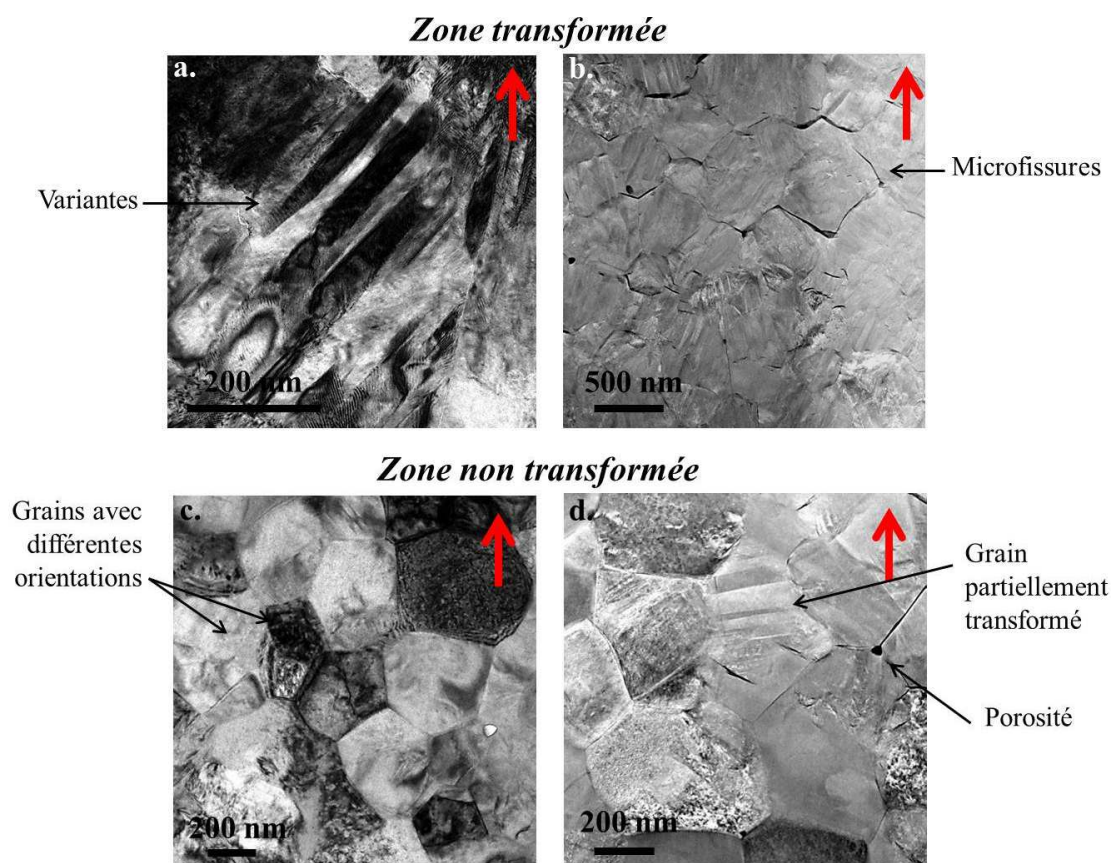


Figure 39: Observations réalisées en mode (a et c) MET et (b et d) MEBT sur la zone transformée (a et b) et la zone non transformée (c et d) d'un échantillon de zircone vieilli 100 h. La direction de la surface est indiquée par les flèches rouges.

Des observations MET et MEBT d'un échantillon ayant passé 100 h en autoclave ont été réalisées sur la zone vieillie (Figure 39 a et b) et la zone non vieillie (Figure 39 c et d).

La zone vieillie se caractérise par la présence de variantes et d'un grand nombre de microfissures. Ces fissures se forment préférentiellement aux joints de grains parallèles à la surface, qu'elles élargissent. Certains grains semblent se désolidariser de leurs voisins.

Aucune présence de variantes n'a été observée sur les grains riches en yttrium. Cela semble confirmer que ces grains sont de phase cubique.

Les observations réalisées sur la zone non vieillie sont similaires à celles réalisées sur un échantillon initial. Elles mettent en avant une grande variabilité d'orientation de grains, des joints de grains nets, quelques porosités aux joints triples, quelques grains partiellement transformés et des microfissures (Figure 39(d)). Ces observations sont en accord avec la détection par DRX d'environ 2% de phase monoclinique sur un échantillon initial.

2.2.4. Phases et microdéformations des échantillons vieillis

L'évolution de la microstructure peut également être suivie par DRX. Ce moyen de caractérisation a été utilisé pour quantifier la croissance de la phase monoclinique ainsi que l'évolution des microcontraintes au sein des échantillons, en fonction du temps passé en autoclave (jusqu'à 200 h).

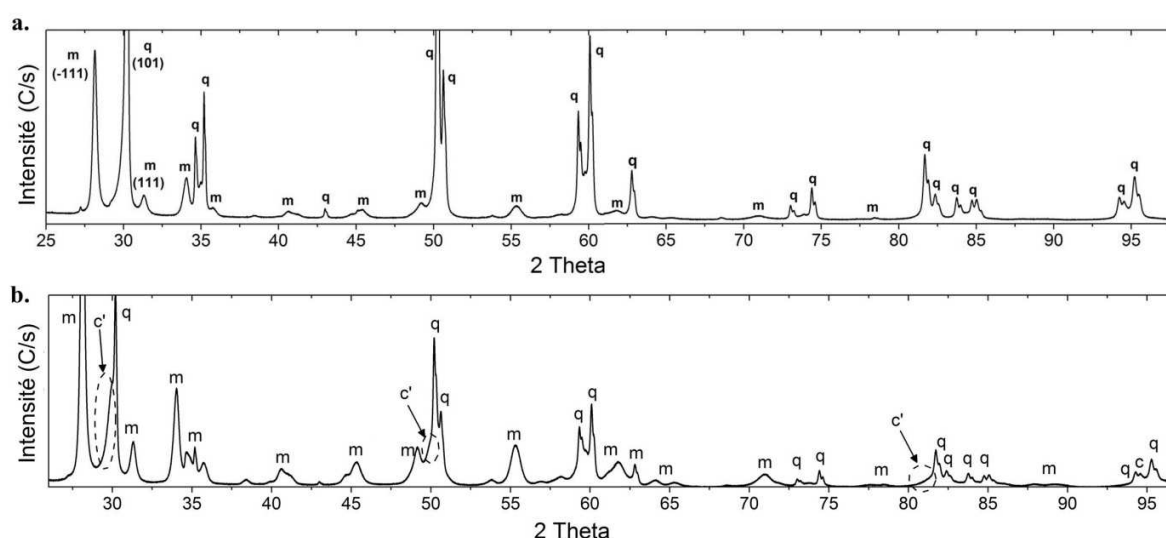


Figure 40: Diffractogrammes DRX sur zircons vieillis (a) 15 h et (b) 100 h, les pics monocliniques, quadratiques et cubiques (déformés) sont respectivement désignés par les lettres m, q et c'

Les diffractogrammes d'échantillons vieillis 15 et 100 h sont présentés Figure 40. Celui effectué après 100 h (b) présente des différences importantes par rapport à celui après 15 h de vieillissement (a). La phase monoclinique y est en effet prépondérante (près de 64%). Les pics de la phase cubique présents initialement ne sont plus visibles sur ce diffractogramme (b), soit parce que la phase n'est plus présente en tant que telle, soit parce que les pics sont masqués par les pics monocliniques. Certains pics quadratiques apparaissent très déformés par un large pied sur la gauche, notamment à 30°, 50° et 81°. Ces déformations sont attribuées à la présence de grains cubiques c' contraints fortement par la transformation de leurs voisins. Il est toutefois difficile de déterminer les paramètres de cette maille ainsi que les microdéformations de ces grains car les pics attribués à cette phase c' ne sont pas suffisamment bien définis.

Sur des échantillons vieillis 5 et 15 h, les microdéformations présentes au sein de la phase quadratique ont pu être évaluées. Sur un échantillon vieilli 100 h, les pics quadratiques sont trop déformés pour permettre une analyse précise. Celle-ci a donc été réalisée au sein de la phase monoclinique. L'ensemble des résultats concernant les microdéformations est précisé au Tableau 15.

Tableau 15: Etat des microdéformations après 0, 5, 15 et 100 h de vieillissement, évaluées sur la phase (q) ou (m)

Microdéformations	Echantillon			
	Initial (q)	5 h (q)	15 h (q)	100 h (m)
ϵ_{Gauss}	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$10,8 \cdot 10^{-3}$
$\epsilon_{\text{Lorentz}}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$

◇ Microdéformations des grains quadratiques

Les résultats obtenus après 5 h de vieillissement sont légèrement supérieurs à ceux obtenus sur des échantillons initiaux. Cependant, les limites de précision sont atteintes, on peut donc estimer que l'état des microdéformations est relativement similaire. On a par exemple $\epsilon_{\text{Gauss}} = 2,2 \cdot 10^{-3}$ pour un échantillon vieilli 5 h.

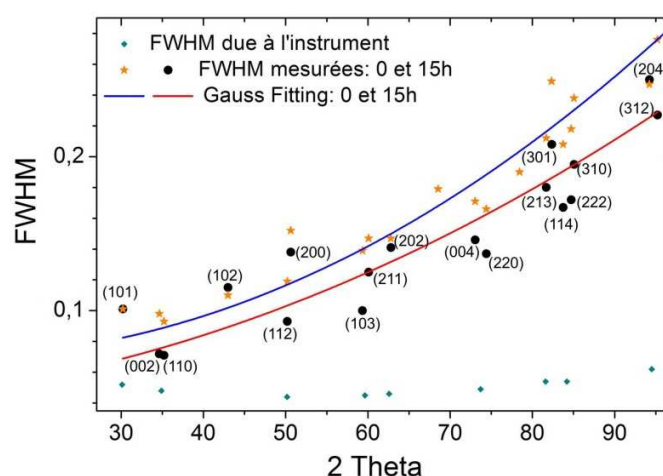


Figure 41: FWHM mesurées sur les pics quadratiques de zircons initiale et vieillie 15 h en fonction de 2 Theta

Après 15h de vieillissement, un effet de relaxation est nettement visible, tant sur la Figure 41 que sur l'état moyen des microdéformations calculé par approximation de Gauss ou de Lorentz : $\epsilon_{\text{Gauss}} = 1,8 \cdot 10^{-3}$ et $\epsilon_{\text{Lorentz}} = 1,1 \cdot 10^{-3}$. La diminution moyenne est de 14% et de 27% avec respectivement la première la seconde approximation.

De plus, on remarque que généralement, les plans qui étaient les plus contraints dans l'état initial le sont toujours, de même pour ceux qui étaient les moins contraints.

Les observations MEB reportées Figure 36 (b) et Figure 37 (a et b) montrent qu'après 15 h de vieillissement, la zone vieillie a une épaisseur de 1,2 μm . La couche analysée en DRX est d'environ 6 μm , elle prend donc en compte la zone vieillie et la zone non vieillie, cependant, les premiers microns d'un échantillon sont ceux dont l'intensité diffractée est la plus forte.

A partir de ces éléments, deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer la relaxation observée :

- Hypothèse 1 :

Une quantité non négligeable de grains quadratiques peut être encore présente au sein de la zone vieillie. Ces éventuels grains sont dans une zone comportant de nombreuses microfissures. Ils sont donc complètement relaxés et ne présentent plus aucune déformation. L'état global de microdéformations est ainsi plus faible.

- Hypothèse 2 :

La formation d'une zone vieillie avec de nombreuses microfissures pourrait avoir un effet non négligeable sur les grains non transformés mais proches de l'interface. En effet, les observations MEB (Figure 37) montrent la présence de microfissures jusqu'à cette interface, les grains à proximité sont donc nécessairement relaxés.

Il est difficile de quantifier sur quelle épaisseur cette influence peut avoir lieu, cependant on peut imaginer que la relaxation ainsi propagée soit suffisamment importante pour être visible en DRX.

L'établissement du profil de vieillissement permettra de trancher entre les deux hypothèses, au profil de la seconde. (Voir Partie 2.2.5, *Mécanisme et modélisation du profil du vieillissement*)

◇ Microdéformations des grains monocliniques

Après 100 h de vieillissement, l'épaisseur de la zone vieillie est de 4,8 μm , d'après les observations réalisées précédemment. Les mesures DRX tiennent donc essentiellement compte de cette zone.

L'analyse des microdéformations est réalisée sur la phase monoclinique, les pics de la phase quadratique étant trop déformés pour y réaliser des mesures précises. Afin d'être plus proche de la taille des variantes, D a été choisi tel que $D = 50 \text{ nm}$ (d'après Figure 39). De la même manière que pour les zircons initiales ou peu vieillis, la largeur à mi-hauteur mesurée (FWHM) est essentiellement due aux micro-contraintes et non à la taille des cristallites.

Les microdéformations présentes dans ce type d'échantillon sont estimées à $\epsilon_{\text{Gauss}} = 10,9 \cdot 10^{-3}$, ce qui signifie que les grains monocliniques sont très déformés au sein de la zone vieillie.

Afin de savoir si cet état de microdéformations est imputable à la seule transformation (q-m) ou si le temps de vieillissement le modifie, les résultats obtenus sur les grains monocliniques d'un échantillon vieilli 100 h sont comparés avec ceux d'un échantillon vieilli 15 h (Figure 42). Les FWHM mesurées sont au nombre de trois, car les autres pics monocliniques ne sont pas suffisamment définis pour être analysés avec précision. Les pics analysés ont des FWHM similaires à celles mesurées après un vieillissement de 100 h.

La durée du vieillissement n'apporte donc ni relaxation ni micro-contraintes supplémentaires au sein de la population monoclinique, les microdéformations constatées sont une conséquence de la transformation (q-m).

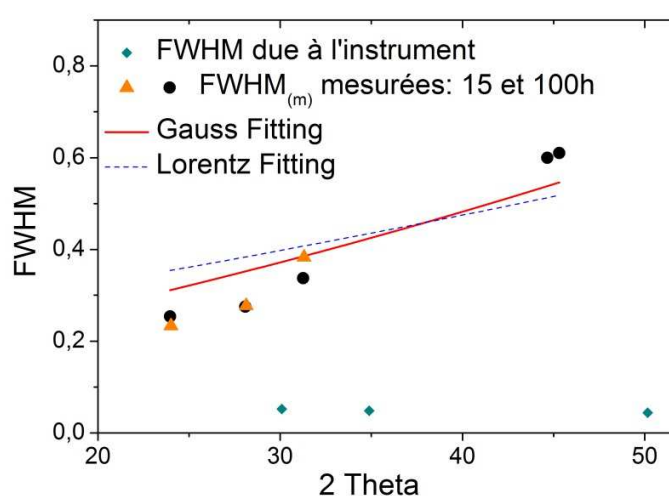


Figure 42: FWHM mesurées sur les pics monocliniques d'une zircone vieillie 100 h en fonction de 2 Theta

2.2.5. Mécanisme et modélisation du profil du vieillissement

Le mécanisme de vieillissement est d'ores et déjà bien décrit dans la littérature, il s'agit d'un processus de germination et de croissance, qui s'initie en surface par la transformation de grains instables et qui progresse vers le cœur du matériau (voir partie 1.2.4). Il est établi que le vieillissement dépend fortement du processus de mise en forme de la zircone et que certaines techniques de caractérisation donnent une vision incomplète de la transformation [47].

Différents moyens sont à notre disposition afin de déterminer de manière précise le mécanisme de vieillissement, ainsi que le profil de transformation q-m au sein d'un échantillon.

◇ Détermination qualitative du mécanisme

L'équation de Mehl-Avrami-Johnson (MAJ) est couramment utilisée pour décrire l'aspect cinétique d'un mécanisme de germination-croissance. Pour la zircone, la fraction de phase monoclinique est calculée à partir des diffractogrammes de DRX et correspond à l'équation MAJ :

$$X_m = 0,76 \cdot (1 - e^{-(b \cdot t)^n})$$

Avec b un paramètre dépendant de la température (lié à l'énergie d'activation de la transformation q - m) et n l'exposant MAJ, une constante spécifique à chaque matériau et lié aux conditions de nucléation et de croissance [67]. Il a été reporté que l'exposant n peut varier entre 0,3 et 4 [150], en fonction des caractéristiques cinétiques. Selon sa valeur, n montre la prédominance d'un mécanisme sur l'autre : nucléation (des nouveaux grains monocliniques) ou vitesse de croissance (de la zone transformée).

Tracer $\ln[\ln(1/(1-X_m))]$ en fonction de $\ln(t)$ permet de calculer l'exposant n , ici égal à 0,9 (voir Figure 43). D'après les travaux de Gremillard *et al.* [150], cette faible valeur rend compte d'une germination rapide de grains monocliniques.

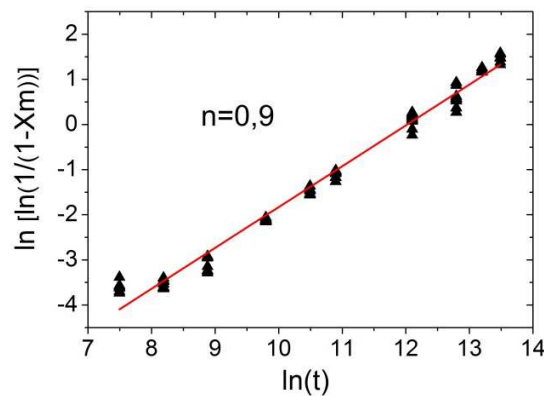


Figure 43: Représentation de $\ln(\ln(1/(1-X_m)))$ en fonction de $\ln(t)$ afin de déterminer l'exposant n de la loi MAJ

Ce résultat semble être confirmé par des analyses AFM. En effet, l'observation de la topographie après 1 h en autoclave montre l'apparition de grains monocliniques par des surélévations localisées en bord de rayure (Figure 44). Mais après 5 h en autoclave, la rugosité moyenne (R_a) mesurée est la même qu'initialement et aucune surélévation notable n'est observable, comme c'est le cas habituellement dans la littérature [151], [152]. Une transformation rapide et totale de l'ensemble de la surface peut expliquer ces observations.

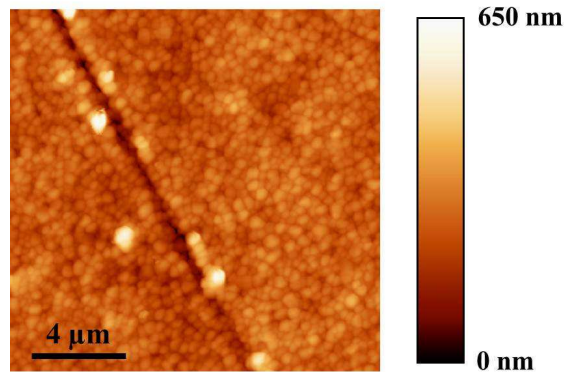


Figure 44: Topographie AFM de la surface d'une zircone rayée et vieillie 1 h en autoclave

Ces résultats ne sont que qualitatifs, ils décrivent de manière approximative le mécanisme de vieillissement ayant lieu au sein de nos échantillons, sans préciser si la transformation au sein de la zone altérée est totale, linéaire, parabolique ou autre. Or, ce point est en discussion dans la littérature. Munoz-Tabares *et al.* ont montré que la zone transformée pouvait s'étendre au-delà de la zone présentant des microfissures [72]. Les récents travaux de Wulfman *et al.* [94] et Keuper *et al.* [81] ont tendance à montrer que la transition entre la zone vieillie et la zone non vieillie est franche, ce qui peut être en opposition avec certains autres résultats [150].

◇ **Profil de vieillissement**

Afin d'établir plus finement le profil du vieillissement, les observations MEB et MET ont été combinées avec analyses en DRX rasante. Les observations réalisées sur les coupes MEB et MET (Figure 36 à Figure 39) de zircons vieillis semblent confirmer les travaux des équipes de Wulman et Keuper : une transition nette entre une zone totalement vieillie et une zone non vieillie. Il faut cependant garder à l'esprit que la fraction de phase monoclinique n'est jamais égale à 1, même dans la zone vieillie, à cause de la présence de grains cubiques. Pour cette raison, la fraction de phase monoclinique peut être assimilée une fonction escalier telle que :

$$\begin{aligned} f_m(z) &= f_{m0} , \text{ si } z < z_0 \\ f_m(z) &= 0 , \text{ si } z > z_0 \end{aligned}$$

Avec $f_m(z)$ la fraction de phase monoclinique à la profondeur z , f_{m0} la fraction de phase monoclinique dans la zone vieillie (paramètre à déterminer) et z_0 la limite entre les zones vieillie et non vieillie (paramètre à déterminer).

Cette hypothèse sur le profil de vieillissement peut être confirmée grâce aux mesures effectuées en DRX rasante, en déterminant les paramètres (f_{m0} , z_0). Si les paramètres trouvés ne sont pas aberrants et sont cohérents avec les observations réalisées, le profil établi pourra être considéré comme acceptable.

D'après les travaux de Gremillard [34], si f_m est assimilée à une fonction escalier, alors on a :

$$X_m(x) = f_{m0} \cdot (1 - e^{\ln(1-S) \cdot \frac{z_0}{x}})$$

Avec x , l'épaisseur d'échantillon analysée (dépendant de l'angle d'incidence), $X_m(x)$, la fraction de phase monoclinique détectée par DRX sur l'épaisseur x et S la fraction d'intensité diffractée (0,9) prise en compte pour le calcul de l'épaisseur x .

Un travail d'approximation a été réalisé pour chaque durée de vieillissement : 5, 10, 15, 50, 100 et 150 h, permettant la détermination d'un couple (f_{m0} , z_0) dans chaque cas. Un exemple de modélisation est donné Figure 45 sur un échantillon vieilli 15 h. Dans ce cas, les paramètres ont été ajustés tels que $f_{m0}=0,7$ et $z_0=0,97 \mu\text{m}$.

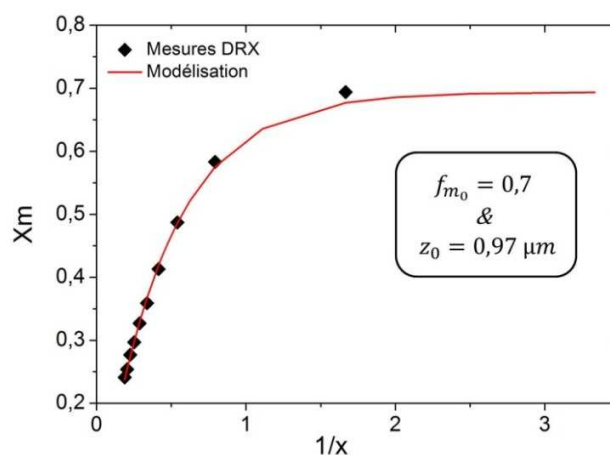


Figure 45: Modélisation pour un échantillon vieilli 15 h de la fraction de phase monoclinique X_m en fonction de $1/x$, x étant l'épaisseur analysée

L'ensemble des épaisseurs transformées (z_0) a été calculé pour chaque échantillon, en fonction du temps passé en autoclave. Les résultats sont reportés Figure 46, où les épaisseurs déterminées à partir des données DRX et d'une approximation (losanges noirs) sont comparées à celles mesurées sur les observations MEB (disques rouges).

Les résultats obtenus par les deux méthodes sont proches et les régressions linéaires donnent des approximations suffisantes : $R^2=0,95$ et $R^2=0,96$ pour les données extraites des mesures DRX et des observations MEB respectivement. Les observations MEB sont donc corroborées par les mesures en DRX à incidence rasante.

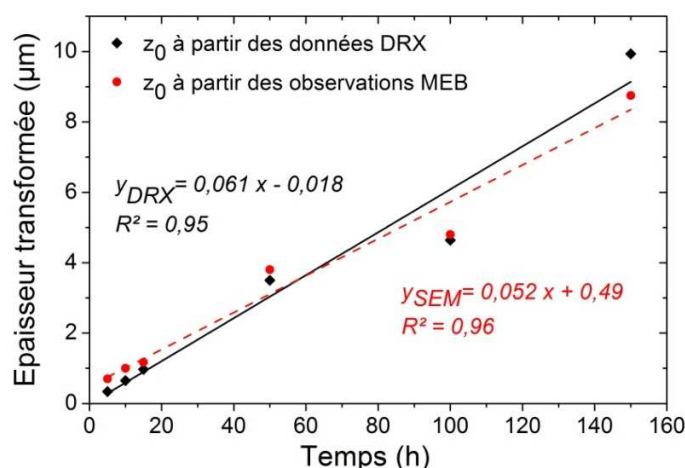


Figure 46: Comparaison des épaisseurs de la zone transformée à partir des données DRX (losanges noirs) et des observations MEB (disques rouges), en fonction du temps de vieillissement.

En outre, d'après les résultats obtenus par modélisation, la fraction de phase monoclinique présente dans la zone vieillie (f_{m0}) est évaluée à $0,74 \pm 0,06$. Cette estimation est en accord avec les résultats obtenus par DRX (Figure 35), à savoir une fraction de phase cubique d'environ 0,25.

◇ Une conséquence du clivage

Une différence entre les deux régressions linéaires est cependant observable Figure 46 : l'ordonnée à l'origine de la droite (y_{SEM}) est d'environ $0,5 \mu m$ alors que celle de (y_{DRX}) est de $0,02 \mu m$.

Dans le cas de (y_{SEM}), cette estimation de l'épaisseur initialement transformée correspond à la taille d'un grain (estimée à $0,5 \mu m$ à partir d'images MEB). En effet, d'après les observations MEB réalisées en coupe sur des échantillons non vieillis (Figure 28), la première couche de grains présente un clivage intergranulaire. La présence de cette couche apparemment transformée peut être la conséquence de la préparation d'échantillon (notamment du clivage).

En DRX, aucune couche initialement transformée n'est détectée : l'ordonnée à l'origine de (y_{DRX}) est de $0,02 \mu m$. L'apparente transformation observée au MEB est donc localisée sur la zone de clivage et ne reflète pas un vieillissement global.

◇ Conclusion

Le vieillissement est donc un phénomène qui transforme les grains quadratiques en grains monocliniques de manière uniforme jusqu'à une profondeur donnée. L'épaisseur de la couche vieillie augmente linéairement avec le temps passé en autoclave à une vitesse comprise entre $0,052$ et $0,061 \mu m.h^{-1}$. Ce résultat est en accord avec l'étude de Keuper *et al.* [81].

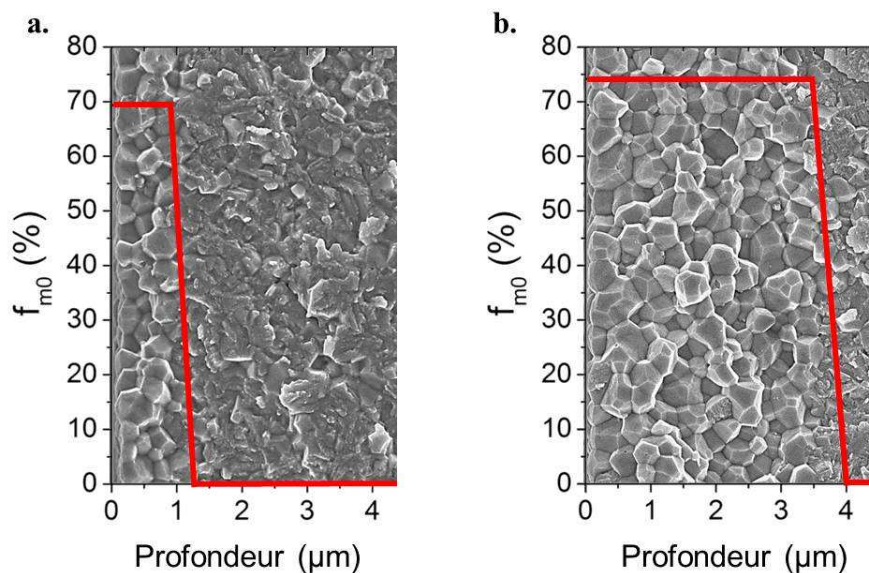


Figure 47: Superposition des tracés des f_{m0} en fonction de la profondeur dans le matériau et des observations MEB d'échantillons vieillis (a) 15 h et (b) 50 h.

L'interface entre la zone vieillie et la zone non vieillie est relativement plane, au grain près, et est parallèle à la surface de l'échantillon. Les microfissures ainsi que le changement de mode de clivage sont une conséquence de la transformation importante ayant eu lieu dans la zone vieillie.

La Figure 47 permet d'illustrer ces résultats. Elle représente la fraction de phase monoclinique (en rouge) au sein d'échantillons vieillis (a) 15 h et (b) 50 h, superposée aux observations MEB correspondantes.

Cette étude a été valorisée au travers de la publication d'un article dans *Journal of Materials Science* [153].

2.3. Propriétés optiques

D'après la Figure 34, les propriétés optiques des feuilles ENrG sont suffisantes pour utiliser des modules CIGS afin de recharger des micro-batteries car la transmission totale à 850 nm est d'environ 70%.

Nous nous sommes intéressés à l'évolution de ces caractéristiques avec un vieillissement plus ou moins prononcé. Il apparaît qu'une transformation de phase (q-m), même conséquente, n'impacte pas les propriétés optiques. L'évolution de la transmission totale est par exemple reportée Figure 48.

Le vieillissement des feuilles de zircone n'est donc pas rédhibitoire sur ce point particulier.

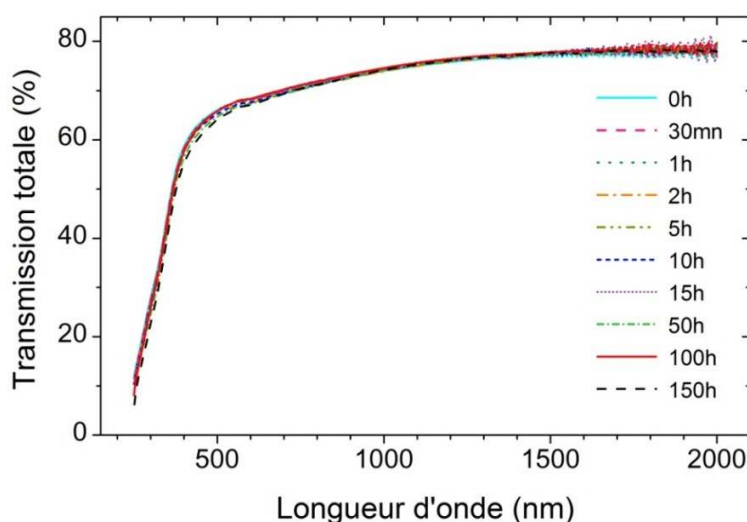


Figure 48: Transmission totale d'échantillons de zircone vieillis entre 0 et 150 h en autoclave en fonction de la longueur d'onde

2.4. Vieillissements particuliers

Selon l'usage de la zircone, l'étude du vieillissement doit être adaptée. Dans le cas des prothèses orthopédiques, le vieillissement en autoclave est par exemple accompagné de tests d'usure ou de chocs.

Lors de l'utilisation d'un boîtier conformable, la zircone sera sous contrainte de par la flexion (légère) du boîtier, un dépôt pourra être envisagé afin de réduire l'accès de l'eau à sa surface et elle sera probablement sous-stœchiométrique en oxygène suite au brasage.

L'influence de ces paramètres sur le vieillissement et sur les propriétés optiques a ainsi été étudiée.

2.4.1. Cas de zircons sous contrainte

Les feuilles ENrG ont été choisies entre autres pour leur relative flexibilité. Les données du fabricant annoncent une résistance à la flexion de 900 MPa et à la compression de 2500 MPa, à température ambiante. Cependant, la mise sous contrainte de ces feuilles peut engendrer des différences de vieillissement par rapport à des feuilles libres mais aussi entre la face en traction et la face en compression.

Li *et al.* ont étudié la dégradation de zircons yttrifiés soumises à une contrainte de 100 MPa [154]. Ils ont montré que la face en compression présentait le même vieillissement qu'une zircone libre, alors que la face en traction vieillissait deux fois plus rapidement.

Des échantillons de 3,4 cm de long ont été insérés dans le porte-échantillon de 3 cm de large, imposant une flexion aux feuilles, ainsi qu'on peut le voir Figure 49 (a). Le rayon de courbure ainsi atteint est d'environ 1,5 cm et la contrainte imposée aux feuilles approche 276 MPa. Cette contrainte est légèrement supérieure à la limite d'élasticité donnée par le fournisseur (248MPa). Des vieillissements entre 5 et 100h en autoclave ont été imposés à ces feuilles mises sous contrainte.

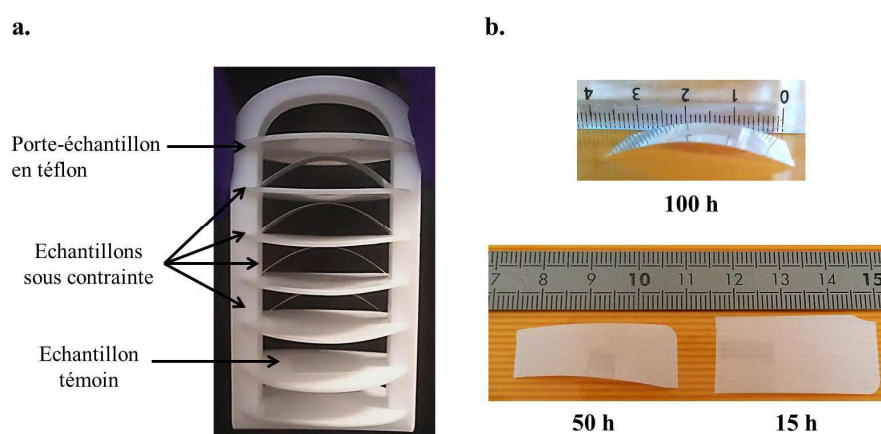


Figure 49: Photographies (a) d'échantillons de zircone mis sous contrainte avant vieillissement en autoclave et (b) du résultat après vieillissement pendant 15, 50 et 100 h

Les échantillons ainsi vieillies ont conservé une courbure importante à partir de 15 h en autoclave (Figure 49 (b)). Par exemple, le rayon de courbure présenté par les échantillons vieillies 50 h est d'environ 3,6 cm. Pour mettre en avant le rôle de la température et de l'eau, des échantillons ont été mis dans le même état de contrainte pendant 24 h, sous air. Aucune courbure résultante n'a été obtenue.

L'effet de cette mise sous contrainte sur le vieillissement a été analysé jusqu'à 100 h en autoclave, les résultats sont reportés Figure 50. Les échantillons n'étant plus plans, leur positionnement dans le goniomètre (afin d'obtenir des analyses correctes) est délicat. Cependant, une tendance semble se dégager de ces essais.

Après 5 h en autoclave, les faces en traction ou en compression présentent un vieillissement analogue aux zircons libres. Après 15 h, le vieillissement des zircons sous contrainte semble légèrement supérieur à celui de référence, et ce résultat se confirme sur les échantillons étant restés 50 et 100 h en autoclave. L'augmentation du vieillissement constatée peut sûrement être reliée à la présence de microfissures, apparues au sein du matériau afin de relâcher les contraintes imposées par la flexion.

Contrairement aux résultats de Li *et al.* [154], le vieillissement semble identique sur les faces en traction et celles en compression. La différence des épaisseurs des échantillons employés (40 μm contre quelques millimètres) peut éventuellement expliquer cette divergence de résultats.

Après 5 h en autoclave, la fraction de phase monoclinique est inférieure à 9,5 %, ce qui est toujours en-deçà des limites imposées par la norme ISO13356 [66].

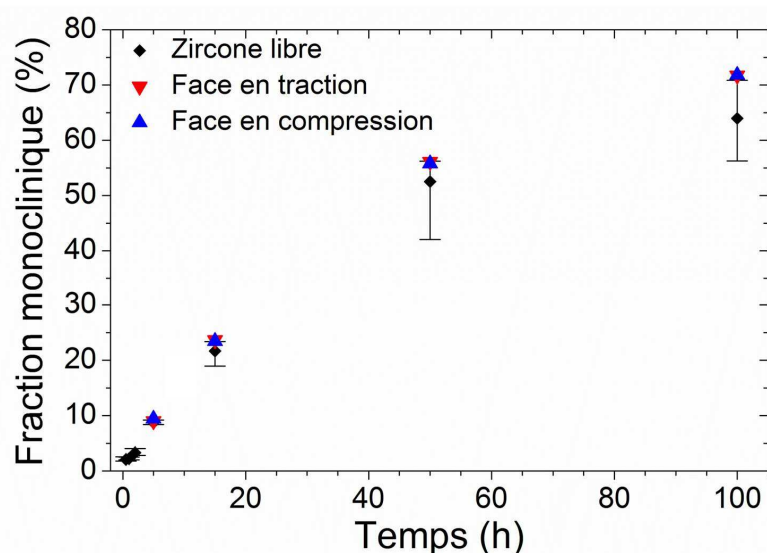


Figure 50: Evolution de la fraction de phase monoclinique en fonction du temps passé en autoclave et de la face analysée

Quelques travaux de la littérature montrent qu'il existe une relation directe entre l'augmentation de la phase monoclinique et la baisse de la résistance à la flexion [51]. Mais dans la plupart des études portées à notre connaissance, il semblerait que le vieillissement n'impacte pas les propriétés de résistance à la flexion de la zircone yttrée [155]–[159]. Celles-ci restent en moyenne autour de 900-1000 MPa même après un vieillissement prononcé. Les résultats les plus faibles obtenus ponctuellement sont supérieurs à 700 MPa.

Suite à ces résultats, nous pouvons estimer que l'emploi des feuilles ENrG comme paroi d'un boîtier conforme est envisageable.

2.4.2. Influence d'une couche barrière à l'eau

Effectuer un dépôt sur la face extérieure de la zircone ou de l'ensemble du boîtier a comme objectif principal de diminuer le vieillissement. En effet, une couche plus ou moins dense peut faire office de couche barrière contre l'eau, dans un premier temps. Cependant, ce dépôt ne doit pas (trop) altérer ni les propriétés optiques, ni les propriétés mécaniques (flexion).

Un dépôt peut également permettre d'enrober les angles trop saillants afin d'éviter les coupures éventuelles lors de l'insertion du boîtier dans le corps humain.

Plusieurs dépôts ont été testés. Les critères de sélection ont été la biocompatibilité théorique [101] et la facilité de mise en œuvre. Afin de mettre correctement en avant l'effet sur le vieillissement, un dépôt a été effectué sur chaque face de la zircone.

◇ Dépôt d'alumine

Un dépôt d' Al_2O_3 a été réalisé en ALD (*Atomic layer deposition*, en anglais) sur chaque face d'une feuille de zircone, avec une épaisseur de consigne de 50 nm. Cette technique permet d'obtenir des couches particulièrement denses et fines. L'aspect visuel de l'échantillon n'est pas altéré. Des observations MEB en surface (Figure 51 (a)) montrent que le dépôt est suffisamment fin pour épouser les grains de zircone et des observations en coupe ont permis de mesurer un épaisseur de 50-70 nm (Figure 51 (c)).

Des essais de vieillissement ont été réalisés sur ces échantillons et le dépôt en Al_2O_3 ne semble pas ralentir le phénomène. De nouvelles observations MEB ont permis d'en comprendre la raison (Figure 51 (b) et (d)).

Le passage en autoclave semble avoir complètement altéré le dépôt, le rendant poreux. Le dépôt se présente sous la forme de plaquettes et son épaisseur est de 300 nm après (seulement) 5h de vieillissement à 134°C.

Un dépôt similaire (30 nm) a été réalisé sur silicium par Herrera *et al.* puis vieilli à 57°C dans une solution saline (PBS) pendant 8 semaines [160]. Après ce traitement, l'épaisseur a diminué de 2 nm.

Les dépôts d'alumine en ALD semblent donc très sensibles à la température du milieu dans lequel ils sont plongés. Le vieillissement que ce dépôt peut avoir à 37°C dans le corps humain est donc difficile à prévoir à partir de ces seuls tests.

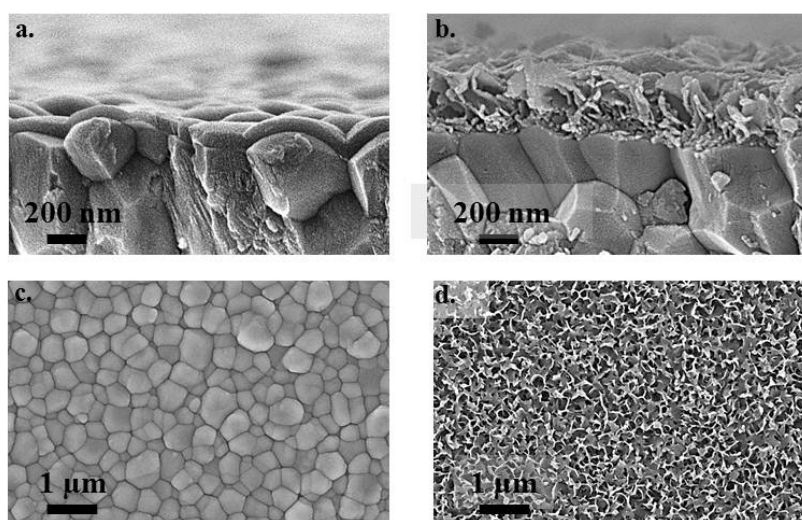


Figure 51: Observations MEB en coupe (a et b) et en surface (c et d) d'échantillons de zircone avec dépôt d' Al_2O_3 . Les observations (a et c) sont réalisées sur un échantillon non vieilli et les observations (b et d) sur un échantillon vieilli 5 h.

◇ Dépôt de SiOC

Un dépôt de SiOC de 150 nm d'épaisseur a été réalisé sur les deux faces d'un échantillon de zircone en PECVD (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma). Ce dépôt est photosensible et se dégrade sous l'action des UV. Ce type de rayonnements n'est pas présent dans le corps humain, cependant des précautions particulières doivent être prises lors du stockage.

La fraction monoclinique obtenue après 5 h de vieillissement est de 2,4%, valeur très inférieure à celle obtenue en moyenne sur un échantillon sans dépôt (8,7%). Mais après 55 h de vieillissement, on obtient $X_m = 60,7\%$, le vieillissement est donc supérieur à celui attendu sans dépôt (Figure 35).

Le caractère photosensible de ce dépôt peut rendre son usage difficile avant implantation, en particulier lors du stockage et de la manipulation. Cependant, les résultats contre le vieillissement sont encourageants. Un développement plus poussé pourrait peut-être permettre de l'utiliser comme couche barrière, en prenant certaines protections contre la lumière.

◇ Dépôt de ZnO

Un dépôt de ZnO de 500 nm d'épaisseur a été réalisé en pulvérisation cathodique magnétron à radiofréquence (13,56 MHz) sur chacune des faces d'une feuille de zircone. Après dépôt, la feuille a une couleur légèrement verte et des observations MEB (Figure 52) montrent que la surface de la zircone est

complètement recouverte d'un dépôt épais (500-600 nm) mais présentant des fissures superficielles (Figure 52 (b)). L'étanchéité de ce dépôt ne doit pas être totale.

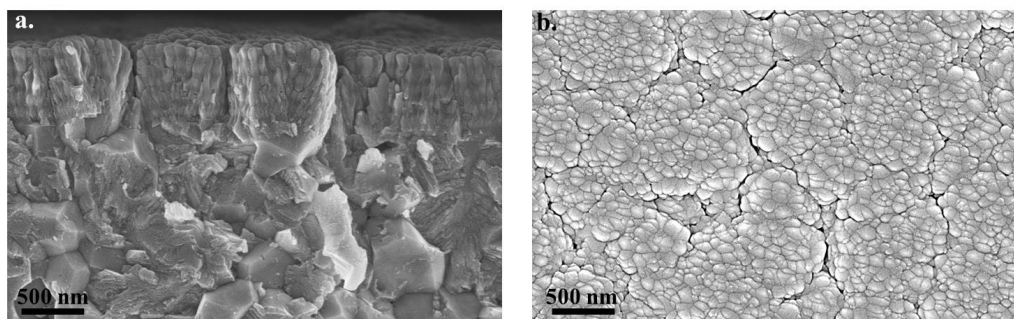


Figure 52: Observations MEB en coupe (a) et en surface (b) d'un échantillon de zircone avec dépôt de ZnO.

L'étude du vieillissement a montré que celui-ci était notablement réduit, surtout dans les 1^{ères} heures. En effet, après 5 h en autoclave, une fraction monoclinique $X_m = 2,9\%$ a été mesurée, valeur comparable à celle obtenue avec un dépôt de SiOC, au lieu de 8,7% pour un vieillissement classique. En revanche, avec ce dépôt, la fraction de phase monoclinique détectée après 55 h de vieillissement est comparable à celle obtenue sur zircone nue après 50 h : de l'ordre de 52% (Figure 35).

Vu les résultats positifs de ce dépôt contre le vieillissement de la zircone, les propriétés optiques de l'ensemble ont été étudiées. A la Figure 53 sont reportées les transmissions (courbes pleines) et réflexions (courbes en pointillés) totales d'un échantillon de zircone nu et d'un échantillon recouvert sur ses deux faces d'un dépôt de ZnO de 500 nm. Il a été mis en évidence que dans la gamme des rayonnements PIR, la zircone avec le dépôt de ZnO possède un meilleur taux de transmission que l'échantillon nu : $T \approx 75\%$.

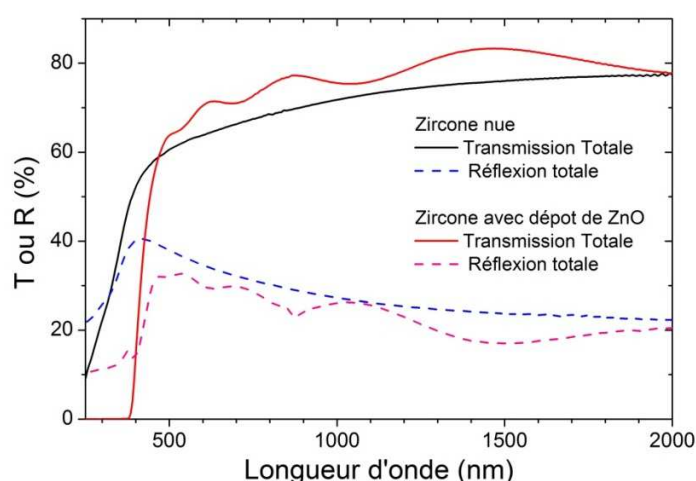


Figure 53: Propriétés optiques (transmission et réflexion en %) d'un échantillon de zircone avec et sans dépôt de ZnO (500 nm) en fonction de la longueur d'onde

Ces résultats sont encourageants. Il faut cependant confirmer l'intérêt d'un tel dépôt contre le vieillissement hydrothermal en variant les méthodes d'étude. En effet, le vieillissement en autoclave (à 134°C) n'est peut-être pas représentatif du vieillissement *in vivo* de ce type de dépôt.

De plus, la porosité du dépôt laisse craindre une délamination sur le long terme. Cela peut avoir un effet négatif à la fois sur le ralentissement du vieillissement mais aussi sur les propriétés optiques. Et bien que ce dépôt soit biocompatible, une telle délamination au contact des fluides corporels peut avoir des effets secondaires non étudiés.

◇ Conclusion

Trois dépôts différents ont été réalisés sur les feuilles de zircone ENrG afin d'obtenir des couches barrières à l'eau. Les zircons ainsi recouvertes ont été soumises au test de vieillissement habituel (sous autoclave à 134°C).

Des comportements différents ont été observés. L'évolution de la structure du dépôt d' Al_2O_3 après 5 h d'autoclave n'a pas permis d'influencer l'apparition de la phase monoclinique. A contrario, le dépôt de ZnO semble résister aux conditions imposées et réduit significativement le vieillissement. De plus, il n'affecte pas les propriétés optiques de manière préjudiciable.

La méthode employée pour étudier le comportement de ces dépôts dans des conditions censées représenter celles du corps humain n'est peut-être pas la plus adaptée à chacun de ces dépôts. Ces résultats sont donc à nuancer et devront être complétés.

2.4.3. Cas de zircons sous-stœchiométriques

Lors du brasage, selon la température maximale atteinte, la zircone peut devenir sous-stœchiométrique et noircir. La propension du titane (ou du TA6V) à piéger l'oxygène a été utilisée de manière volontaire afin de rendre les zircons sous-stœchiométriques et d'étudier les conséquences de ce changement sur le vieillissement et sur les propriétés optiques. Pour cela, deux méthodes ont été employées successivement.

◇ Avec dépôt de TiO_x sur les deux faces de la zircone

En premier lieu, des échantillons de zircons ont été placés entre deux morceaux de TA6V et l'ensemble a subi un traitement thermique permettant la diffusion de l'oxygène de la zircone vers le titane (1035°C, 5 min, sous vide secondaire). Les échantillons de zircone sont plus ou moins noircis, selon la configuration de l'empilement dans le four et le taux de réaction avec le titane (voir Figure 54).

Le traitement thermique réalisé sur les morceaux de TA6V a donc permis la diffusion d'oxygène de la zircone vers le titane mais il a également favorisé la formation d'un dépôt plus ou moins dense d'oxyde de titane (Figure 55). En effet, l'analyse EDX réalisée sur la surface des échantillons de zircone rendus sous-stœchiométriques par cette méthode a révélé la présence de titane, alors qu'il n'avait pas été détecté lors de l'analyse initiale.

Il semblerait que plus l'échantillon est noirci, plus ce dépôt est important, atteignant un maximum lorsque l'échantillon prend un aspect métallique (échantillon B de Figure 54 c.). Sur cet échantillon on peut en effet voir un dépôt quasi-continu de TiO_x (Figure 55 c et d).

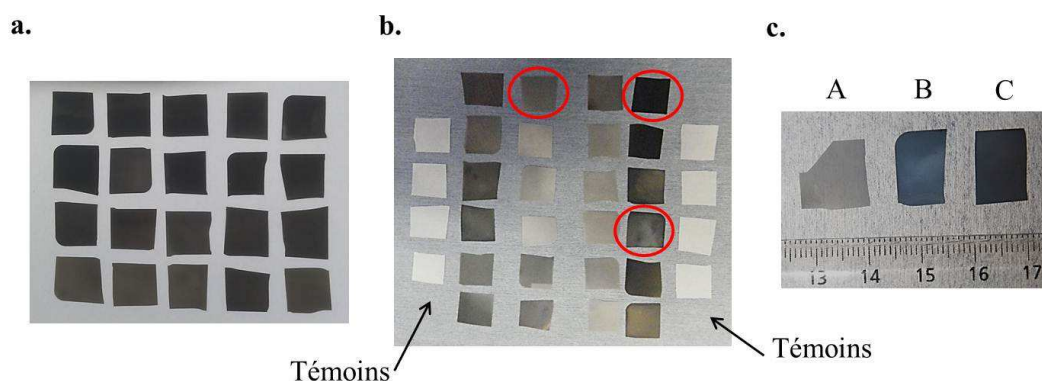


Figure 54: Photographies d'échantillons de zircone rendus sous-stœchiométriques après traitement thermique sur des morceaux de TA6V. (a) 20 échantillons ayant la même couleur après un même cycle, (b) panel d'échantillons avec des couleurs différentes, dont 8 témoins et (c) zoom sur trois échantillons de (b) : A légèrement grisé, B ayant un aspect métallique et C noir.

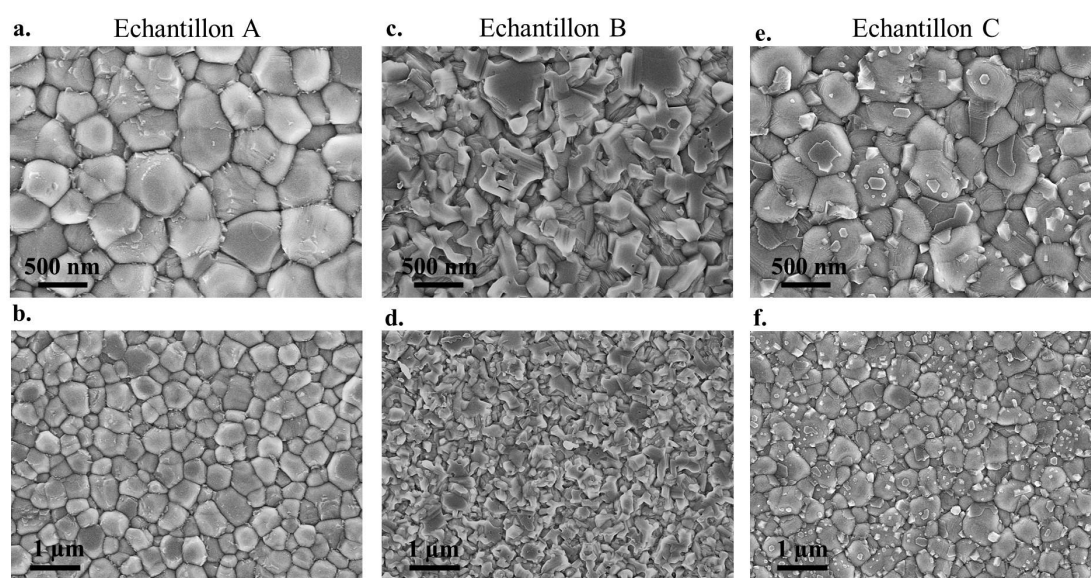


Figure 55: Observations MEB de zircons sous-stœchiométriques non vieillis : (a et b) zircone grise (A), (c et d) zircone noircie avec un aspect métallique (B) et (e et f) zircone noircie (C).

L'effet de ce traitement sur le vieillissement a été étudié, après 2, 5, 10, 15 et 50 h en autoclave. Ceux vieillis moins de 15 h ont le même aspect visuel avant et après le traitement en autoclave. En revanche, certains des échantillons vieillis 50 h se sont partiellement désintégrés (Figure 56). Cela est

particulièrement marqué pour les échantillons très noircis. Les parties désintégrées ont pu être récupérées sous forme de poudre de couleur claire. L'épaisseur de zircone transformée est telle que l'échantillon a perdu sa cohésion.

Une telle désintégration a été observée sur des zircons 3Y-TZP après un vieillissement dans des conditions très sévères (après 336 h à 140°C sous 4 bars ou après 30 min à 245°C sous 7 bars) [161].

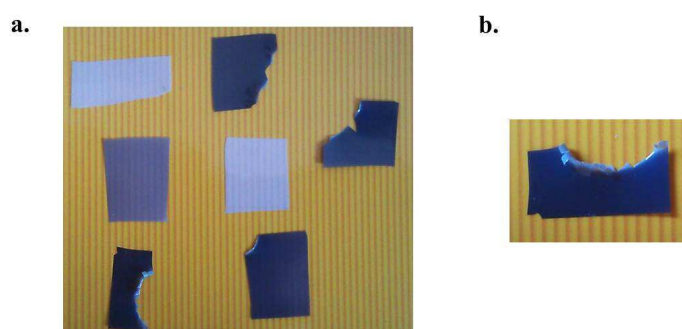


Figure 56: (a) Photographie d'échantillons stœchiométriques ou sous-stœchiométriques, vieillis dans le même cycle de 50 h en autoclave. (b) Zoom sur un échantillon particulièrement détérioré.

Des analyses DRX ont été réalisées et elles montrent que le vieillissement est diminué après quelques heures en autoclave mais qu'il est accentué après 10, 15 ou 50 h (Figure 57). Il est difficile de décorrélérer l'effet des lacunes d'oxygène de celui du dépôt de TiO_x , cependant on peut penser que le cycle thermique ainsi que l'augmentation des lacunes d'oxygènes ont permis, dans un premier temps, de stabiliser la phase quadratique. Le TiO_x en se formant à la surface de l'échantillon a introduit des contraintes qui ont, à terme, déstabilisé cette phase et même la cohésion globale du matériau.

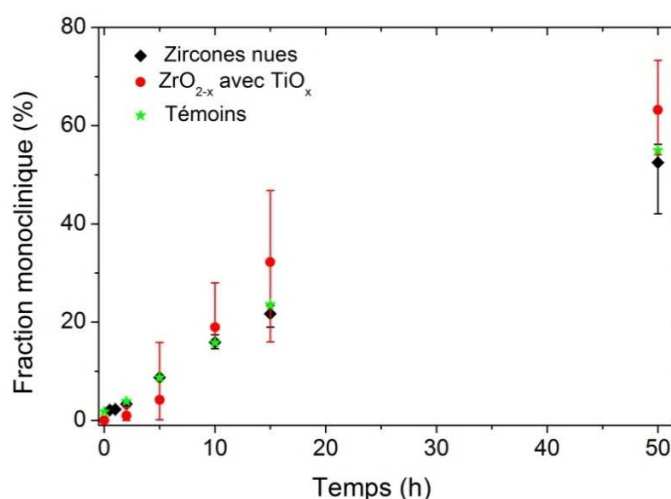


Figure 57: Evolution de la fraction de phase monoclinique de zircons sous-stœchiométriques et ayant un dépôt de TiO_x après vieillissement en autoclave. Le vieillissement observé sur les zircons nues est reporté pour comparaison ainsi que celui des échantillons témoins.

Cette décohésion bien que n'apparaissant qu'après 50 h d'autoclave peut être critique pour une application telle que la nôtre. En effet, lors du brasage, il est fort probable que la zircone soit soumise à des contraintes non négligeables. Une détérioration importante du boîtier doit donc être envisagée après quelques années d'implantation. Ce point sera à étudier avec attention sur un boîtier complet.

◇ Sans dépôt ou avec dépôt de TiO_x sur une seule face de la zircone

Des analyses complémentaires ont été réalisées afin d'étudier le vieillissement de zircons sous-stœchiométriques sans la présence de TiO_x d'une part et avec un dépôt de TiO_x sur une seule face d'autre part. On peut ainsi imaginer mettre en avant l'impact des lacunes d'oxygène sur le vieillissement avec les premiers échantillons et essayer de s'approcher des conditions réelles du boîtier avec les seconds.

Pour cela, une feuille de zircone a été placée entre deux autres feuilles de zircone, elles-mêmes entre deux plaques de titane (voir schéma Figure 58).

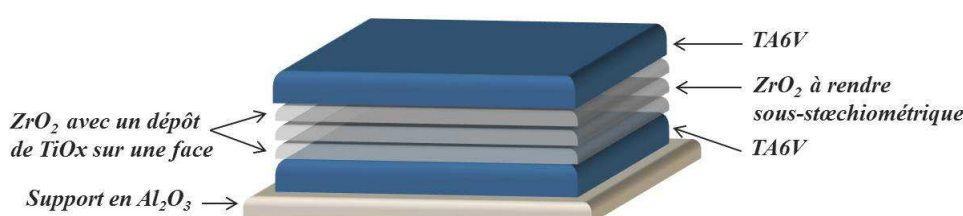


Figure 58: Empilement réalisé afin de rendre une feuille de zircone sous-stœchiométrique mais sans dépôt de TiO_x

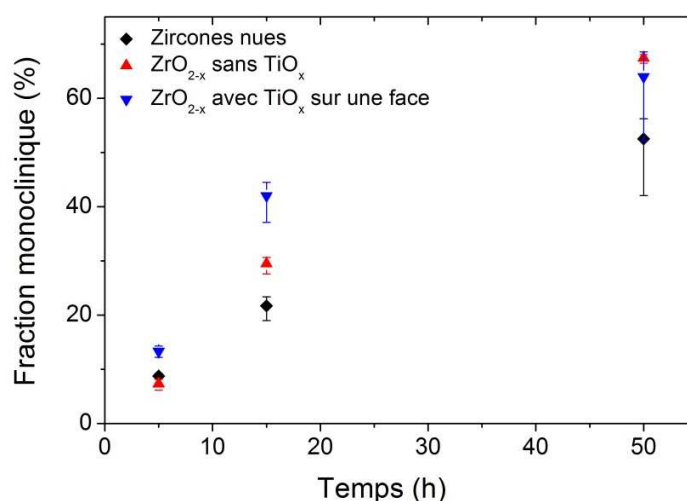


Figure 59: Vieillissement sur zircons sous-stœchiométriques sans dépôt de TiO_x et avec un dépôt de TiO_x sur une des faces de l'échantillon

Une étude de vieillissement a été réalisée sur des temps de 5, 15 et 50 h, les résultats sont résumés Figure 59. Dès 5 h de vieillissement, les échantillons ayant un dépôt de TiO_x présente une transformation (q-m) plus importante que les zircons nus. Ce constat s'accroît après 15 et 50 h. Les échantillons seulement sous-stœchiométriques semblent présenter un vieillissement comparable au vieillissement sur des échantillons nus après 5 h mais il devient plus marqué après 15 h.

L'évaluation de la fraction monoclinique semble présenter une plus grande dispersion lorsqu'un dépôt de TiO_x est présent.

Après 50 h passées dans l'autoclave, l'ensemble des échantillons a conservé un aspect visuel non dégradé, contrairement aux échantillons ayant un dépôt de TiO_x sur leurs deux faces (Figure 57).

◇ Conclusion

Lors de cette étude de vieillissement de zircons sous-stœchiométriques, l'objectif était de comparer des résultats expérimentaux à certaines données de la littérature. Plusieurs types d'échantillons ont été réalisés : des zircons *a priori* seulement sous-stœchiométriques en oxygène et d'autres ayant des cristaux de TiO_x sur l'une ou les deux faces de la feuille.

Il semblerait que les résultats obtenus ne soient pas concordants avec les précédentes études. En effet, sur l'ensemble des échantillons vieillis (avec ou sans dépôt de TiO_x) la fraction de phase monoclinique détectée après 50 h d'autoclave est bien supérieure à celle détectée sur des échantillons classiques.

Lors des précédentes études expérimentales, les lacunes en oxygène étaient introduites de manière homogène avant le frittage des échantillons de zircone, alors que lors de nos expériences, le noircissement des zircons a été obtenu à partir d'une diffusion non contrôlée de l'oxygène vers du titane.

Il faut donc peut-être regarder la concentration des lacunes d'oxygène en tenant également compte de leur homogénéité au sein du substrat.

Le vieillissement significativement plus élevé des zircons ayant des cristaux de TiO_x sur une des faces de la feuille est un résultat à surveiller et qu'il faudra compléter par l'étude du vieillissement d'une zircone brasée. En effet, le comportement d'une zircone utilisée comme paroi d'un boîtier n'est peut-être pas identique à celui de zircone employée en orthopédie.

◇ Propriétés optiques

Les propriétés optiques des zircons sous-stœchiométriques ont été analysées et comparées aux propriétés initiales (Figure 60). Une grande diminution de la transmission et dans une moindre mesure de la réflexion est constatée. A titre d'exemple, à $\lambda = 850 \text{ nm}$, la transmission est de 21% (contre 72% à l'état initial) et la réflexion est de 13% (contre 29%).

Ces résultats ne permettraient pas l'utilisation des rayonnements PIR pour recharger des micro-batteries. Il faut donc limiter autant que possible le noircissement de la feuille de zircone durant le brasage, du moins dans la partie centrale. Cela implique de braser à des températures relativement basses. Si un tel brasage ne donne pas de résultats satisfaisants (tenue mécanique, herméticité), ce moyen de recharge ne sera pas utilisé mais une recharge par induction sera toujours possible.

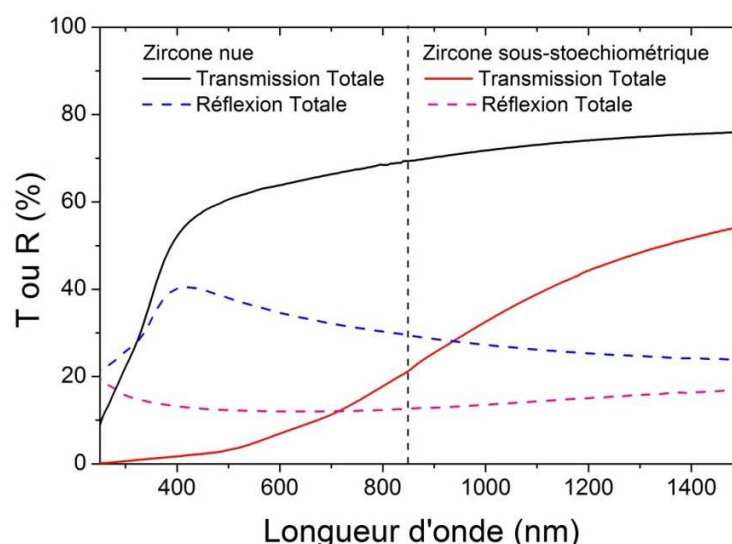


Figure 60: Comparaison des transmissions et réflexions totales d'une zircone nue et d'une zircone sous-stoechiométrique

2.5. Conclusion du chapitre 2

Ce second chapitre nous a permis d'étudier en détails l'évolution de la microstructure de feuilles de zircone de 40 μm lors du vieillissement hydrothermal.

La caractérisation initiale des feuilles ENrG montre une microstructure homogène sur l'ensemble de l'épaisseur et caractéristique d'une zircone 3Y-TZP après un frittage lent. La phase principale est la phase quadratique, bien que les phases monoclinique et cubique soient également présentes. L'évaluation des microdéformations a pu montrer que celles-ci étaient significatives. Elles sont certainement dues au caractère anisotrope du CET de la phase quadratique. Enfin, la mesure des propriétés optiques entre 250 et 2000 nm permet de constater que la transmission des rayonnements PIR (d'environ 70%) est suffisante pour envisager une recharge des micro-batteries par modules photovoltaïques.

Une étude du vieillissement a été réalisée en autoclave, selon la norme ISO13356. Elle montre que le vieillissement des feuilles ENrG est bien en-deçà des limites imposées par la même norme pour les applications biomédicales.

Les conséquences du vieillissement sur la microstructure ont pu être observées par MEB. En combinant ces observations avec des mesures effectuées par DRX en incidence rasante, le profil du vieillissement au sein de notre échantillon a pu être précisé en fonction de la profondeur.

Une couche proche de la surface, plus ou moins épaisse selon le temps passé en autoclave, est atteinte par ce phénomène de dégradation de manière homogène. La fraction de phase monoclinique dans cette couche est alors d'environ 74%, des microfissures y sont présentes et le clivage s'y propage de manière intergranulaire. Les microdéformations estimées dans ces grains sont particulièrement importantes, mais elles n'évoluent pas avec le temps de vieillissement. La progression du vieillissement vers le centre du matériau est constante, avec une vitesse de $0,05\text{--}0,06\ \mu\text{m.h}^{-1}$.

Malgré la présence d'un vieillissement sur une épaisseur conséquente, les propriétés optiques restent identiques à celles mesurées initialement. Ce résultat confirme l'intérêt qu'il peut y avoir à utiliser ces feuilles de zircone comme parois d'un boîtier implantable.

Afin de prendre en compte certains aspects de l'application visée, une étude de vieillissement a été réalisée sur des échantillons en flexion, avec des dépôts protecteurs ou dans un état de sous-stœchiométrie en oxygène causé par la diffusion des atomes d'oxygène vers du titane. Le vieillissement de zircons vieillis avec un rayon de courbure de 1,3 cm ou avec une couche barrière est similaire ou plus faible que celui classiquement observé. En revanche, les expériences menées sur les zircons sous-stœchiométriques montrent que ces dernières sont (nettement) plus sensibles au vieillissement. Une désintégration partielle des échantillons a même été observée dans certains cas.

Le vieillissement d'une zircone brasée, voire celui d'un demi-boîtier ou d'un boîtier complet, permettrait de prendre en compte les contraintes dues au brasage sur le vieillissement et d'estimer ainsi la durée de vie du boîtier *in vitro*. En effet, d'autres contraintes, plus difficiles à quantifier, sont à envisager. Elles concernent la mise en place du boîtier dans le corps humain et l'éventuelle croissance de tissus biologiques.

De plus, des études complémentaires doivent être réalisées sur ces feuilles afin d'estimer les conséquences du vieillissement sur les propriétés mécaniques. Un vieillissement critique pourrait ainsi être déterminé. En effet, étant donné la faible épaisseur des feuilles utilisées, on s'attendre à ce que la ténacité soit plus impactée par le vieillissement que sur des zircons massives.

3. Brasage

3.1. Caractérisation des matériaux de référence

Certaines propriétés des matériaux utilisés dans cette étude ont été caractérisées initialement, en particulier leur microstructure et leur déformation lors d'un cycle thermique. Cette étude permet entre autres d'identifier les étapes critiques pour le développement du brasage TA6V-Ni-ZrO₂.

3.1.1. Caractérisation du TA6V

Deux types de TA6V ont été utilisés au cours de ces travaux :

- Pour les brasures avec les feuilles de zircone, des feuillards recuits d'épaisseur 100 μm ont été achetés chez *Goodfellow* et découpés par *Laser Rhône Alpes* en anneaux de diamètre interne 24 mm et de diamètre externe 48 mm.
- Pour le reste de l'étude, des échantillons épais d'environ 3,8 mm d'épaisseur ont servi à l'étude des interactions. Ce sont ces échantillons qui sont caractérisés ici.

3.1.1.1. Structure cristalline et état de surface

La surface des échantillons de TA6V épais après attaque chimique est visible Figure 61 (a). Elle présente une microstructure lamellaire, caractéristique d'un état déformé tel qu'il est obtenu après laminage à chaud. Les grains sont légèrement allongés dans le plan de la surface de l'échantillon.

Les analyses en EDX et DRX (Tableau 16 et Figure 61 (b)), montrent que la composition correspond bien à celle du TA6V. La phase α est dominante, avec une orientation préférentielle marquée selon l'axe c (conséquence du laminage), mais la phase β est également détectée.

Notre analyse EDX n'a pas permis de détecter de fer, car initialement l'échantillon de TA6V se trouve majoritairement sous sa phase α , phase dans laquelle le fer est dissous en faibles concentrations.

Tableau 16: Analyse EDX (en at %) du TA6V utilisé et comparaison avec la littérature [109], [110]

	Al	V	Fe	Ti
TA6V épais	10,6	3,3	<i>Non détecté</i>	86,1
TA6V littérature	8,5-10,4	3,2-4,1	0,16	86,9

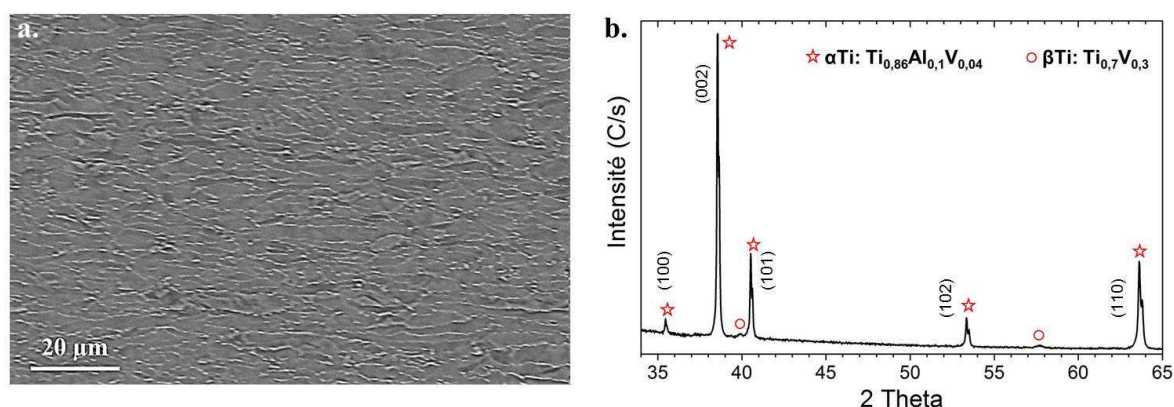


Figure 61: (a) Observation MEB (après attaque chimique) et (b) diffractogramme d'un échantillon de TA6V épais à l'état initial

3.1.1.2. Effet d'un cycle thermique

Lors du brasage, les échantillons de TA6V épais tels que caractérisés initialement subissent ensuite une montée en température. Il est donc primordial de connaître les effets d'un tel cycle thermique sur la dilatation (en utilisant le dilatomètre Setaram, voir Annexe C) mais également sur la microstructure des échantillons.

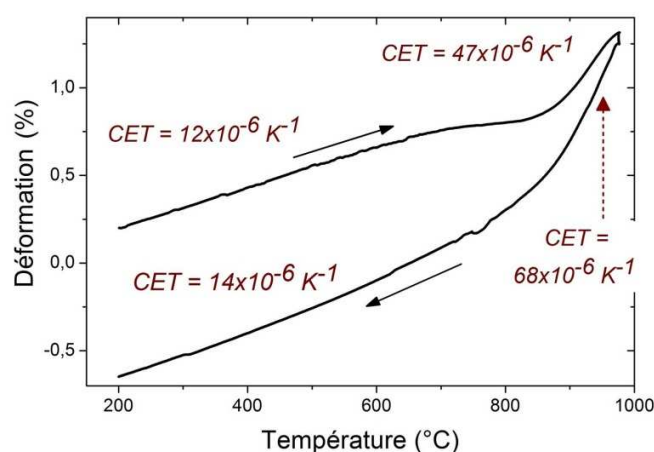


Figure 62: Etude de la déformation d'un échantillon épais de TA6V en fonction de la température

Sur la Figure 62 est reportée la déformation en fonction de la température d'un échantillon de TA6V, qui n'avait subi qu'un polissage. La courbe obtenue n'est pas symétrique et de plus différents types de comportement semblent avoir lieu selon la plage de température. En-dessous de 700 °C, les CET sont de 12 et $14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, valeurs légèrement supérieures aux 9 - $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ classiquement annoncés. Entre 700 et 850 °C, la dilatation est ralentie lors de la montée en température et forme un palier. Entre 850 et 980 °C,

les CET mesurés sont beaucoup plus importants : $47 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ lors de la montée en température et $68 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ lors de la descente en température.

Cette augmentation brusque du CET peut être préjudiciable lors du brasage avec une zircone dont le CET reste constant (10 ou $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, selon la zircone utilisée).

Une analyse EBSD (Diffraction d'électrons rétrodiffusés pour *Electron Backscattered Diffraction* en anglais) a été réalisée sur un échantillon de TA6V initial et sur le même échantillon après qu'il ait subi un cycle thermique de dilatation ($T_{\text{max}} = 980^\circ\text{C}$). Les observations de la Figure 63 montrent l'évolution de la microstructure : les grains α deviennent beaucoup plus gros et lamellaires après le traitement thermique, et les grains β , qui sont initialement sous forme de grains entre les grains α , s'allongent et se situent entre les lamelles des grains α . L'analyse de ces observations a permis de calculer la fraction de phase β (colorisée sur la Figure 63) initialement présente $X_\beta \approx 5,5\%$ et après cycle thermique $X_\beta \approx 3,5\%$.

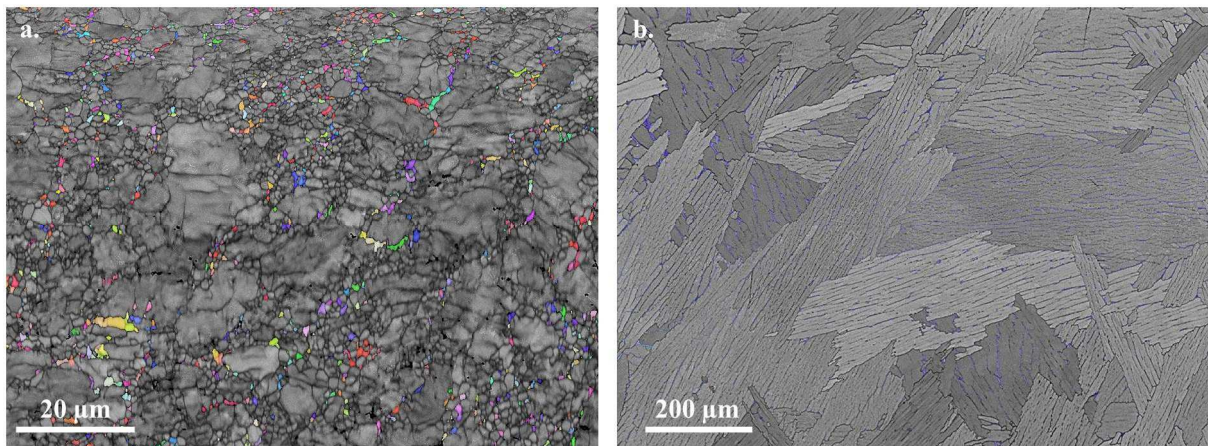


Figure 63: Observations EBSD d'un échantillon de TA6V (a) initialement et (b) suite à un cycle thermique de dilatation. La phase β est colorisée alors que la phase α apparaît en gris.

◇ Transformation α/β :

L'étude en dilatométrie d'un échantillon de TA6V a permis de visualiser précisément la transformation α/β en traçant la température du cycle en fonction de la déformation mesurée.

Il est ainsi constaté que dans le cas présenté Figure 64, la transformation débute autour de 580°C pour se terminer à près de 900°C . La transformation α/β est plus ou moins rapide selon les échantillons, cela dépend entre autres de la fraction d'oxygène présent dans l'échantillon

En dessous de cette transformation, le CET de l'échantillon analysé est constant et vaut $9,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Pendant la transformation, le CET varie constamment avant de se stabiliser à la fin de la transformation à $44,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Ces valeurs sont proches de celles rapportées dans la littérature $\text{CET}_\beta = 58 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\text{CET}_\alpha = 9,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [110].

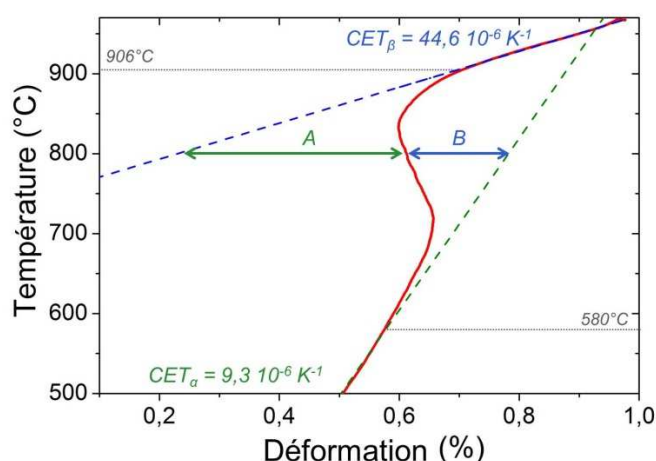


Figure 64: Etude de la déformation d'un échantillon de TA6V en fonction de la température, ce qui permet la visualisation de la transformation α/β et l'évaluation de la fraction des phases en chaque point

La courbe présentée Figure 64 montre que dans la zone de transformation, l'échantillon se rétracte légèrement avant de se dilater à nouveau. Cette allure s'explique par deux phénomènes qui sont en compétition. En effet, la dilatation de la phase β est plus importante que celle de la phase α mais le volume de la maille β (V_β) est plus faible que celui de la maille α (V_α) : $V_\beta=36,6 \text{ \AA}^3$ et $V_\alpha=105,8 \text{ \AA}^3$.

La fraction de la phase β peut être calculée grâce une « loi des segments » appliquée aux droites exprimant les CET_α et CET_β : Si initialement, la fraction X_β est nulle alors, $X_\beta = B/(A+B)$, A et B étant les segments reliant la courbe de dilatation de l'échantillon aux droites de dilatation d'un échantillon α pur (CET_α) et β pur (CET_β).

En réalité, la phase α initiale comporte des inclusions de phase β , ici $X_\beta = 5,5\%$ initialement. En ajustant la loi des segments à cette donnée, on a X_β qui suit la loi ci-dessous. Trois exemples de fraction de phase β ont été calculés à 700, 800 et 860°C (Tableau 17), selon la formule :

$$X_\beta = (1 - 0,055) \cdot \frac{B}{A + B} + 0,055$$

Tableau 17: Exemples de fraction de phase β à trois températures différentes

Température (°C)	X_β (%)
700	9,2
800	33,8
860	68,4

La validité de ce type de loi a été vérifiée par Juan Chafino à l'INSA Lyon (grâce à des travaux en cours de rédaction) en comparant les résultats obtenus à des observations EBSD effectuées sur des échantillons de TA6V trempés à partir de différentes températures de chauffe.

◇ Homogénéisation de la dilatation :

Des échantillons de TA6V ont ensuite été soumis à plusieurs cycles thermiques. Un exemple est montré Figure 65. L'ensemble des échantillons de TA6V présente le même résultat : lors du second cycle thermique (ou des suivants), le palier présent entre 700 et 850°C disparaît et la dilatation semble plus régulière. Cependant les CET mesurés à basses et hautes températures restent identiques (respectivement environ 12 et $50 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

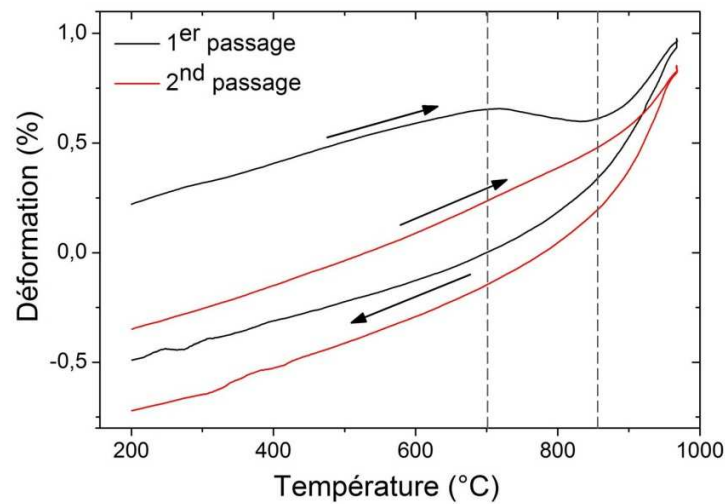


Figure 65: Etude de la déformation d'un échantillon épais de TA6V en fonction de la température, sur deux cycles thermiques atteignant 980°C

Il a été constaté qu'initialement les grains étaient orientés préférentiellement selon une direction commune. Or après un traitement thermique, cette observation n'est plus vraie, les grains n'ont plus une orientation préférentielle aussi marquée. De plus, la phase α présente une anisotropie de dilatation : cette dernière est de $14,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le paramètre c et de $10,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le paramètre a [111]. Cette anisotropie peut donc être moyennée lors du second cycle selon l'orientation de l'ensemble des grains.

Le changement de microstructure concerne également la phase β , comme constaté Figure 63. Il y a donc un réarrangement de la microstructure, ce qui peut expliquer le changement d'allure des courbes de dilatation.

Lors de l'emploi de TA6V pour effectuer un brasage, il faut donc dans un premier temps, effectuer un recuit sur le TA6V seul, afin de le recristalliser si nécessaire et ainsi lisser sa dilatation. Il faut ensuite, dans la mesure du possible, éviter de rester dans une gamme de température où les CET du TA6V et de la zircone sont très différents. Un brasage à basse température est donc une solution à privilégier.

3.1.1.3. Effet de l'oxygène sur la microstructure

L'oxydation tend à stabiliser la phase α à partir de la surface du matériau. L'insertion d'oxygène modifie les paramètres de maille initiaux en impactant plus le paramètre c que a , la maille résultante est donc distordue [111], [112]. Les CET sont également altérés [109], [111].

Malinov *et al.* ont étudié l'oxydation du TA6V en température et ses conséquences sur la composition et les paramètres de maille. A 1000°C, si aucune trace d'oxygène n'est présente dans le TA6V, la fraction de phase β représente 100% de l'échantillon, mais s'il y a 1,4 wt% d'oxygène, alors cette fraction n'est plus que de 35,3 mol%, le reste étant composé de phase α . L'analyse DRX montre également le décalage vers les petits angles des pics de la phase α oxydée. L'apparition d'un double pic est expliquée par la présence d'une couche oxydée en surface et d'une couche non oxydée au sein de l'échantillon.

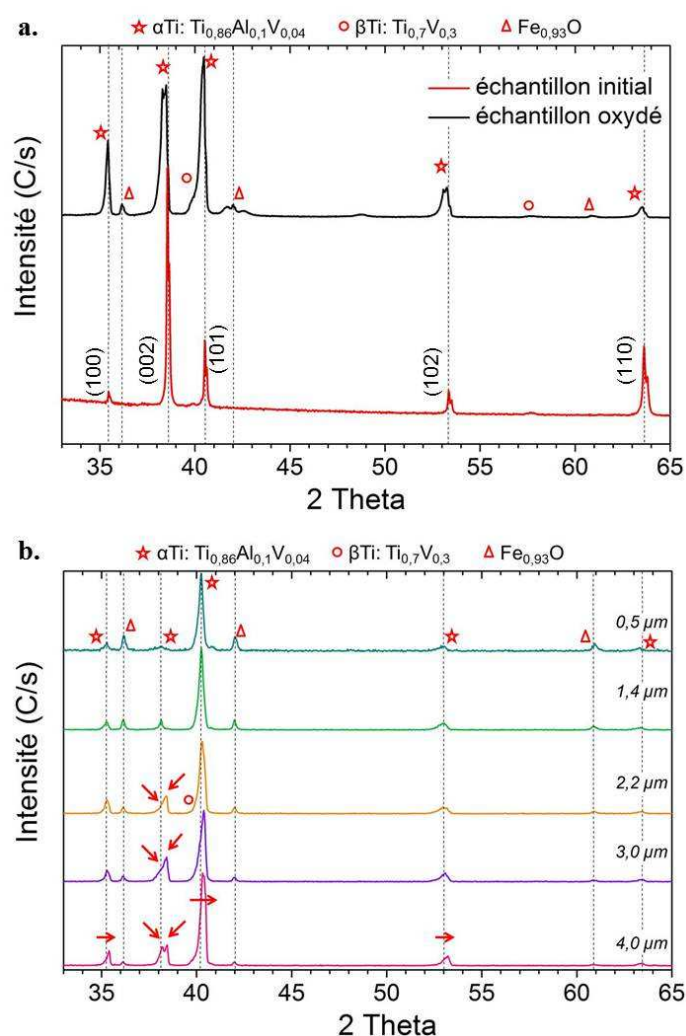


Figure 66: (a) Diffractogrammes obtenus par DRX sur des échantillons de TA6V oxydé et non oxydé et (b) Diffractogrammes obtenus à différentes profondeurs en DRX à incidence rasante sur un échantillon de TA6V oxydé

Expérimentalement, un échantillon de TA6V épais a été volontairement oxydé grâce à un recuit effectué sous vide primaire (à 970°C). Des analyses DRX permettent de visualiser les modifications de microstructure par rapport à la microstructure initiale (voir Figure 66 (a)). Ces diffractogrammes peuvent être comparés à ceux de Swarnakar *et al.* [109], où les pics notés d'une étoile sont présents avant et après dilatation et sont également attribués à la phase α .

Outre la recristallisation de la phase α qui annihile la texture initiale (pic (002) prépondérant), deux phénomènes sont observés : certains pics α se sont déplacés vers les petits angles avec parfois l'apparition de doubles pics et une nouvelle phase $\text{Fe}_{0,93}\text{O}$ s'est formée. Le déplacement des pics α vers les petits angles est relatif à l'insertion d'atomes d'oxygène, également constaté chez Malinov *et al.* [111]. L'apparition de doubles pics montre que l'épaisseur de matériau analysée (environ 6 μm) est plus large que la couche oxydée.

Cette observation est confirmée par l'analyse en DRX rasante (Figure 66(b)). Celle-ci présente cinq diffractogrammes obtenus à différents angles d'incidence, correspondant à des épaisseurs analysées comprises entre 0,5 et 4 μm . En surface la phase β n'est pas détectée, seules sont présentes la phase α et $\text{Fe}_{0,93}\text{O}$. Lorsque l'épaisseur analysée augmente, plusieurs modifications sont visibles :

- Les pics de $\text{Fe}_{0,93}\text{O}$ diminuent, cette phase n'est donc présente qu'en surface
- Le pied gauche du pic α (101) à $\theta = 40,5^\circ$ s'élargit, notamment à partir d'une profondeur de 2,2 μm . Cela est attribué à l'apparition d'un pic β , trop proche du pic α (101) pour être déconvolué.
- Certains pics α se décalent vers les grands angles, s'élargissent et/ou se dédoublent. Ils sont signalés par des flèches rouges sur la Figure 66 (b). Cette évolution, déjà remarquée sur le diffractogramme classique, montre qu'une couche relativement fine de TA6V oxydé s'est formée en surface d'un matériau qui n'est pas oxydé en volume.

3.1.2. Caractérisation du nickel

Deux types d'échantillons de nickel ont été utilisés au cours de ces travaux :

- Pour les brasures avec les feuilles de zircone, des feuillards d'épaisseur 12,5 ou 5 μm ont été achetés chez VECO (France), où ils sont obtenus par électrodéposition. Ce sont des anneaux de diamètre interne 24 mm et de diamètre externe 34 mm.
- Pour les études de brasages ou de dilatation, des échantillons d'environ 1,0 mm ou 0,5 mm d'épaisseur ont été utilisés. Ce sont ces échantillons qui sont caractérisés ici.

Les deux types d'échantillons sont en nickel pur, sous la forme cubique, comme le montre l'analyse en DRX (Figure 67).

La dilatation du second type d'échantillon montre une dilatation quasi-linéaire (Figure 68). Les CET sont mesurés sur les parties les plus linéaires de la courbes et sont compris entre 16 et $17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. La littérature donne en général un CET de $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le nickel. Cette différence peut être expliquée par le manque de précision de l'appareil.

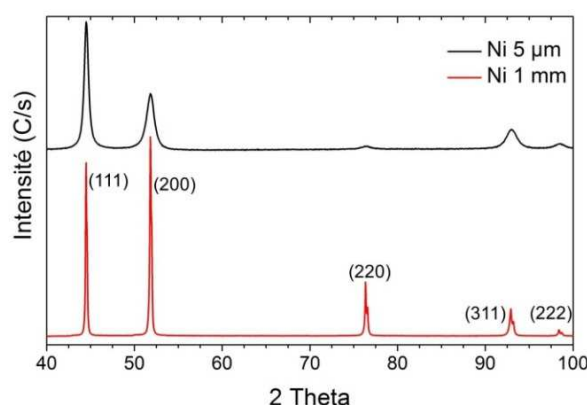


Figure 67: Diffractogrammes des échantillons de nickel utilisés: 5 μm et 1 mm

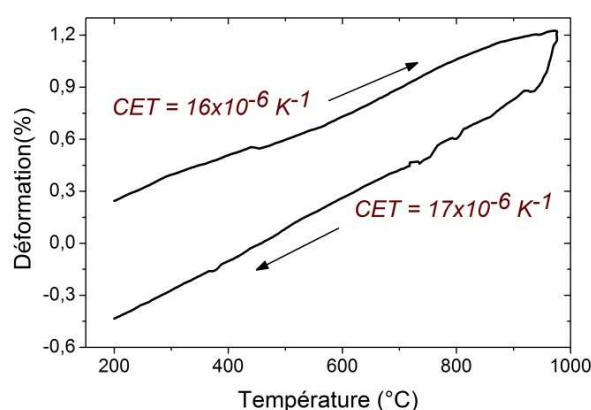


Figure 68: Etude de la dilatation d'un échantillon épais de nickel (1 mm)

3.2. Etude préliminaire du brasage TA6V-Ni-ZrO₂

3.2.1. Illustration du joint de brasage idéal

La littérature insiste sur l'importance de la qualité du mouillage entre la brasure et le matériau à braser, en particulier dans le cas d'un brasage céramique – métal. Dans le cas de notre étude, une brasure composée de Ti₂Ni est souhaitée. L'observation de son angle de mouillage sur une feuille de zircone est donc particulièrement intéressante. Cette observation peut de plus être complétée par l'analyse EDX de l'interface afin de constater les phases présentes.

Un mélange de poudre de titane et de nickel a été déposé sous forme de pâte sur une feuille de ZrO₂, dans les proportions stœchiométriques du Ti₂Ni. L'ensemble a ensuite été soumis à un cycle thermique sous vide secondaire.

La fusion du mélange de poudre de Ti_2Ni a été suivie et filmée en direct, ce qui a permis d'établir une température de fusion aux alentours de $T=1035^{\circ}C$ et une forme de goutte définitive vers $T = 1050^{\circ}C$. Ces températures ne sont pas celles prévues thermodynamiquement par le diagramme de phases Ti-Ni (Figure 21) car malgré les précautions prises, la poudre a pu s'être légèrement oxydée.

A la sortie du four, la goutte de Ti_2Ni est brasée à la feuille de zircon, son aspect est brillant alors que la zircon s'est noircie de manière concentrique (Figure 69 (a et b)).

L'angle de goutte a été mesuré sur les observations réalisées *in situ* lors du cycle thermique (Figure 69 (b)), sur les photographies prises à la sortie du four (Figure 69 (c)) et par microscopie MEB. Il peut être évalué à $\theta = 50 \pm 3^{\circ}$.

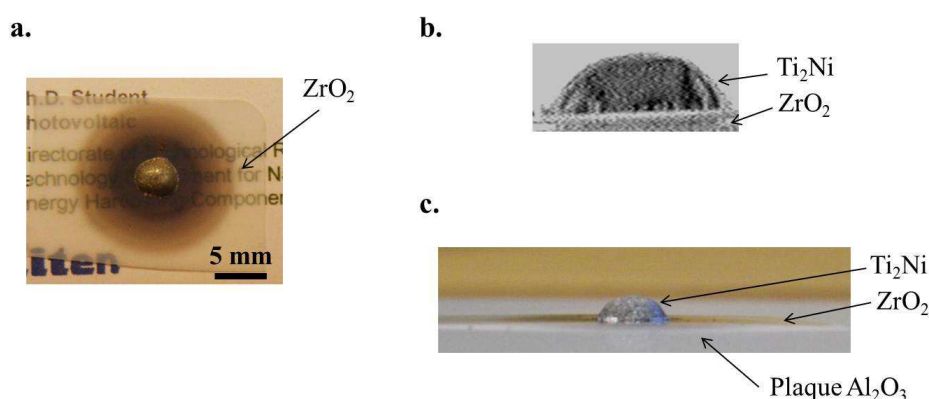


Figure 69: Photographies d'une goutte du Ti_2Ni sur ZrO_2 : (a) vue de dessus (b) *in situ* et (c) vue de profil

Les phases présentes sont les suivantes : Ti_2Ni , $Ti_{(Ni)}$, TiO_x , Ti_4Ni_2O et ZrO_2 (substrat). Leur disposition est visible Figure 70.

Le Ti_2Ni constitue la phase principale de la goutte, elle comporte quelques inclusions de $Ti_{(Ni)}$ et des porosités. Le Ti_4Ni_2O forme une couche entre le Ti_2Ni et la zircon. Son épaisseur est de $6 \pm 2 \mu m$. L'oxyde de titane forme quant à lui de petites inclusions dans la couche de Ti_4Ni_2O ainsi qu'une très fine couche (environ $0,5 \mu m$ d'épaisseur) au contact direct de la zircon. Ces deux phases sont visibles en gris foncé et en noir sur la Figure 70.

Ce cycle thermique réalisé à une relativement haute température a permis de mettre en avant la diffusion d'oxygène de la zircon vers le titane et son impact sur l'interface entre la brasure et la zircon. C'est en effet grâce à la diffusion de l'oxygène que les phases TiO_x et de Ti_4Ni_2O se forment. La présence de ces phases permet d'obtenir un angle de mouillage relativement faible ($\sim 50^{\circ}$) et, théoriquement, une bonne tenue mécanique [117], [125].

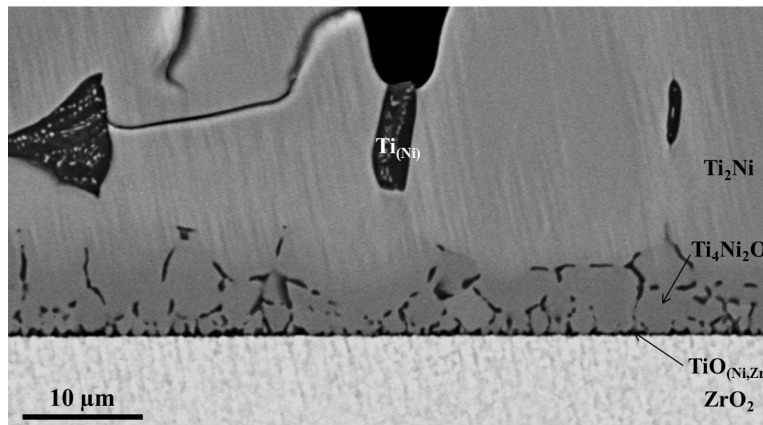


Figure 70: Observation MEB en coupe d'une goutte du Ti_2Ni sur ZrO_2

L'observation de cette goutte posée et de sa composition montre le type de structure qu'il faut parvenir à créer au sein de notre système pour espérer une bonne tenue mécanique.

Cependant, dans le cas de la réalisation des demi-boîtiers, l'alliage d'apport est un anneau en nickel pur qui interagit avec un anneau en TA6V pour former le Ti_2Ni voulu à l'interface. Cet état initial oblige à prendre en compte les phénomènes de diffusion solide et liquide.

De plus, on verra que travailler à hautes températures peut avoir plusieurs conséquences néfastes. Cela augmente les contraintes résiduelles (entre autres à cause de la différence croissante de CET entre la zircone et le TA6V, voir partie 3.1) et accélère le noircissement de la zircone (à partir de $990^{\circ}C$).

L'objectif est donc de parvenir à créer un état final relativement similaire à partir d'anneaux en nickel pur et en utilisant des cycles thermiques plus bas en température. Les épaisseurs d'oxydes de titane et de Ti_4Ni_2O seront certainement bien plus faibles.

3.2.2. Mise en place des expériences de brasage

Comme décrit dans la partie 1.4.1.5, Jiang *et al.* ont réalisé des brasures afin d'assembler T6AV et zircone à des températures comprises entre 930 et $1175^{\circ}C$, à partir de nickel et de Tini-50®. Les meilleurs résultats ont été obtenus entre $990^{\circ}C$ et $1035^{\circ}C$. En-dessous de ces températures, les réactions sont apparemment insuffisantes et l'interface est fragile. Une fissure se crée entre la zircone et la brasure à la suite d'un test de flexion. Au-dessus, les contraintes résiduelles sont trop importantes et des fissures sont généralement produites au sein de la céramique et du TA6V.

Des brasures avec des matériaux fins ont été réalisées sur la base des études de la littérature [4], [129], [130]. Par matériaux fins, il est entendu disques de zircone de $40\text{ }\mu m$, anneaux de TA6V de $100\text{ }\mu m$ et de nickel de $5\text{ }\mu m$ d'épaisseur. Les températures atteintes lors de ces essais sont comprises entre $970^{\circ}C$ et $1105^{\circ}C$.

3.2.3. Essais préliminaires

Ces essais ont permis d'observer plusieurs points critiques qui permettront d'identifier plus précisément les conditions de mise en œuvre de brasage.

Certaines caractéristiques sont visibles à l'échelle macroscopique comme le noircissement des zircons, la présence de fissures ou l'apparition de reliefs sur l'extérieur de la brasure (Figure 71). Ces observations peuvent être complétées par une caractérisation plus poussée, à l'échelle microscopique. Ces dernières permettent également d'évaluer précisément l'établissement de la brasure entre la zircone et le TA6V, grâce à l'identification des phases en présence et à la mesure de leur épaisseur respective.

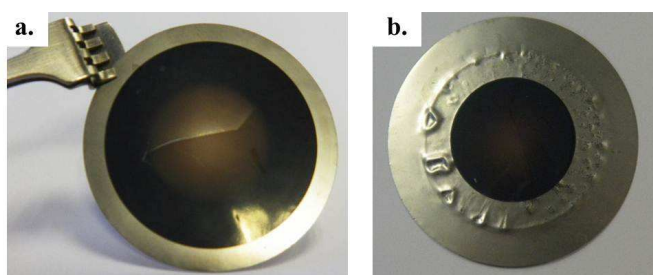


Figure 71: (a) Recto et (b) verso d'une pièce brasée à 990°C pendant 5 min avec l'observation d'une fissure au sein de la zircone et de reliefs au niveau de la brasure

◇ Noircissement

Le noircissement de la zircone semble corrélé à la température maximale atteinte lors du cycle de brasage. La Figure 72 vient illustrer ce constat. Ce noircissement est dû à la diffusion de l'oxygène de la zircone vers le titane rendant cette dernière sous-stœchiométrique.

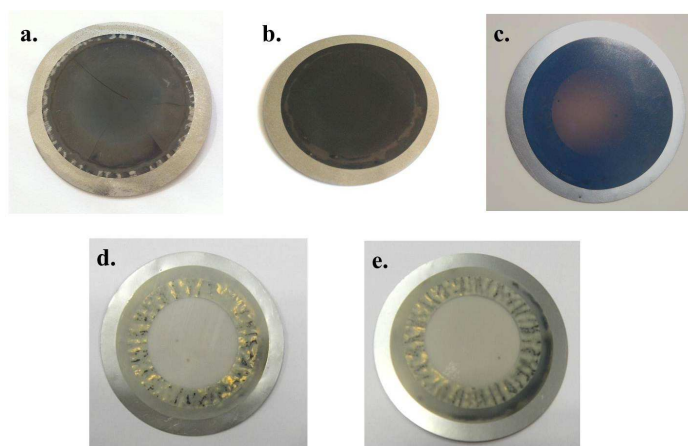


Figure 72: Pièces brasées à (a) 1105°C, (b) 1035°C, (c) 990°C, (d) 980°C et (e) 970°C pendant 5 min, avec un noircissement de moins en moins prononcé

En-dessous de 990°C (pour des paliers de 5 min), les zircons restent blanches, au-dessus elles deviennent très foncées. A 990°C, le noircissement est très avancé mais est localisé sur le pourtour du disque (au niveau de la brasure), la zircone restant relativement translucide au centre.

Le coefficient de diffusion augmentant avec la température, ce résultat n'est pas surprenant. Toutefois, il permet de souligner la différence de réaction autour de 990°C.

◇ Fissures

Des fissures traversent régulièrement les feuilles de zircone après le cycle de brasage (Figure 71 (a)), particulièrement lorsque celui-ci est effectué à haute température ($T \geq 990^\circ\text{C}$). Cela montre que la céramique est soumise à de fortes contraintes lors du cycle, notamment au refroidissement.

Lors de l'observation MEB, de nombreuses fissures sont également observées à l'interface, entre la zircone et l'intermétallique (Figure 74) signe d'une accroche (du Ti_2Ni sur la zircone) fragile et relativement faible.

Dans d'autres cas, peu fréquents, les fissures se trouvent au sein même du Ti_2Ni . Dans ce cas, l'accroche entre le Ti_2Ni et la zircone est plus résistante que le Ti_2Ni lui-même. Ce type de fissure a pu être créé lors de la découpe de la brasure.

◇ Température

Des brasages effectués à des températures basses (entre 970 et 980°C) ont donné des pièces peu ou non brasées. Un exemple est présenté Figure 73, comme observé par MEB. Le nickel de ces assemblages est encore fortement présent, sa diffusion au sein du TA6V semble avoir été limitée. L'ensemble des intermétalliques Ti-Ni est observé, bien que leur épaisseur reste faible : environ 2 μm pour le Ti_2Ni et le TiNi_3 et environ 4 μm pour le TiNi .

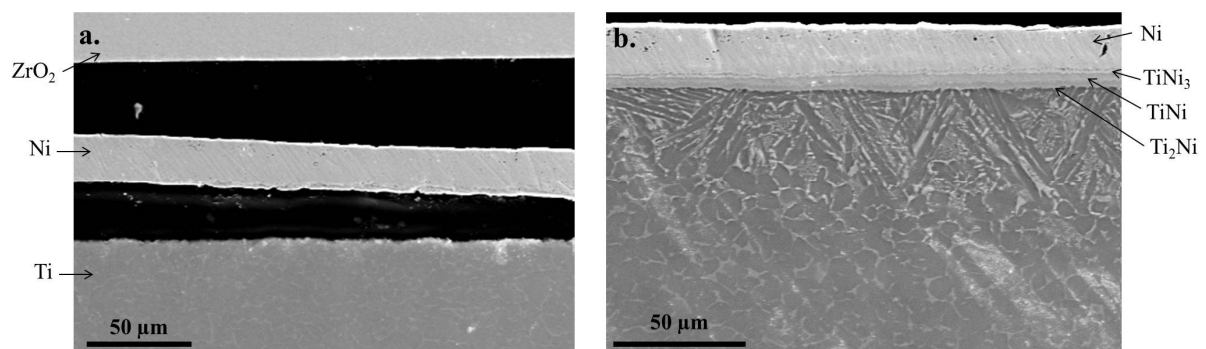


Figure 73: Pièce obtenue après un cycle à 970°C pendant 5 min avec (a) une partie non brasée constituée de nickel pur et (b) une partie présentant un début de diffusion du nickel, dans laquelle sont présents les trois intermétalliques (TiNi_3 , TiNi et Ti_2Ni)

◇ Cavités

Certaines brasures présentent des reliefs au niveau de la brasure (Figure 71 (b)). L'observation MEB permet de voir que ce sont en fait des cavités importantes situées à l'interface entre la zircone et l'intermétallique (Figure 74 (b)). Une caractéristique importante de ces cavités concerne la présence des autres phases du diagramme: TiNi, TiNi₃ et Ni. La brasure n'est donc pas homogène en composition.

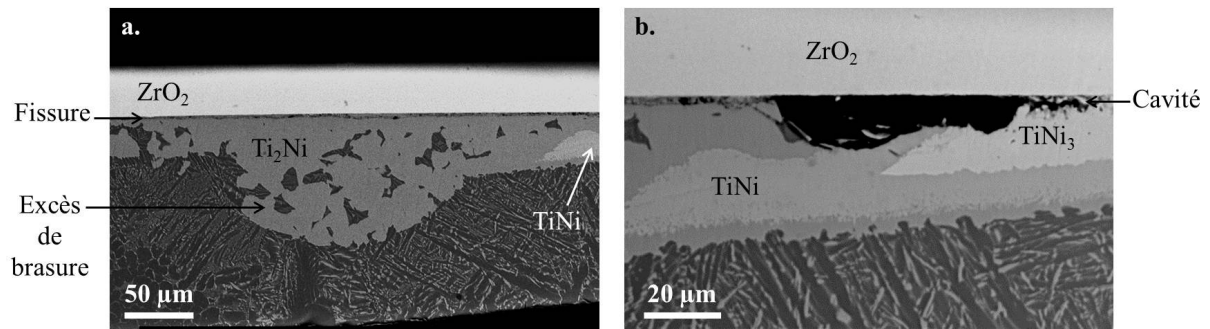


Figure 74: Observation d'une pièce brasée à 990°C pendant 5 min comportant (a) un excès de brasure à proximité immédiate (b) d'une cavité.

Lorsque de telles cavités et inhomogénéités dans la composition sont observées, l'épaisseur de l'interface est inégale : elle est plus fine au niveau de la cavité que sur l'ensemble de la brasure et présente un excès de matière important à proximité immédiate de la cavité (Figure 74 (a)), redevenant homogène plus loin.

◇ Diffusion non homogène

Une dernière observation peut être signalée. Elle concerne l'inhomogénéité de la présence en nickel au sein de la pièce. Deux cas de figure peuvent être distingués.

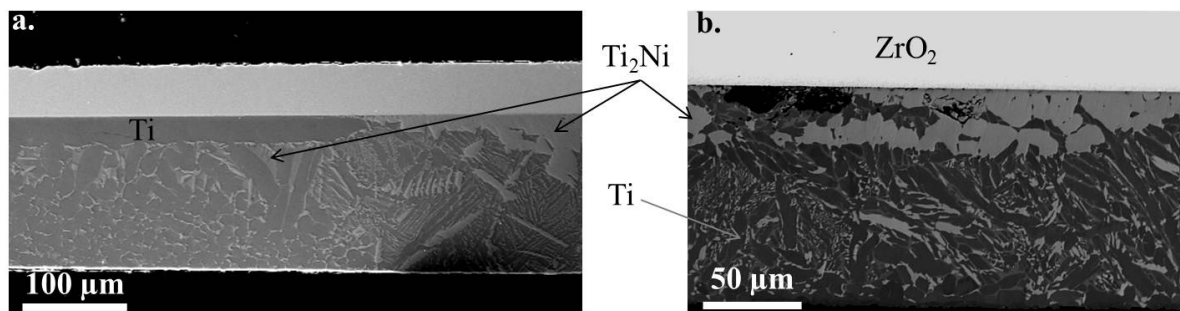


Figure 75: (a) Zone en bordure de brasure sans diffusion de Ni (sur une brasure réalisée à 1035°C, pendant 20 min) et (b) porosités au sein de l'interface en Ti₂Ni d'une brasure réalisée à 990°C pendant 5 min.

Sur l'ensemble des échantillons, l'interface en Ti_2Ni se situe à la place de l'anneau de nickel initial sur quelques micromètres d'épaisseur et le nickel est également présent sur toute l'épaisseur du TA6V sous forme de structure lamellaire $\beta\text{-Ti/TiNi}$. Cependant, la diffusion du nickel (sous forme de structure lamellaire) se poursuit également vers l'extérieur du disque mais seulement quelques micromètres sous la zircone, (Figure 75 (a)). Les premiers micromètres (26 μm ici) ne comportent aucune trace de Ni.

Le second cas ne concerne que quelques assemblages et aboutit à la formation de porosités au sein du Ti_2Ni (Figure 75 (b)). Ces porosités sont plus petites que les cavités décrites précédemment, elles ne s'accompagnent pas d'excès de matières et les autres phases du couple Ti-Ni ne sont pas présentes.

3.2.4. Perspectives d'étude

Cette première série d'essais permet de mettre en évidence les verrous liés à la mise en place du brasage :

1) Comme observé dans la littérature, le brasage de la zircone avec du titane (ou TAV) donne lieu à une diffusion d'oxygène de la céramique vers le métal. Cette réduction de la zircone, visible par le noircissement des feuilles, semble s'accélérer à partir de 990°C . Ce phénomène peut avoir des conséquences sur les propriétés (mécaniques et optiques) de la zircone mais aussi sur l'établissement de la brasure.

2) Les contraintes résiduelles et la fragilité de certaines phases peuvent causer des fissures, comme celles qui sont apparues au sein de la zircone et/ou de l'interface et/ou de l'intermétallique. Ces fissures peuvent remettre en cause la viabilité du boîtier. Pour y remédier, les CET des différents matériaux doivent être analysés sur l'ensemble du cycle thermique et les vitesses de croissance des phases doivent être étudiées précisément.

3) Le système Ti/Ni est sujet à de la diffusion solide et liquide. De précédentes études ont établi que la croissance du Ti_2Ni est particulièrement lente à basses températures. Nos essais préliminaires le confirment. Un brasage réalisé en-dessous de 970°C nécessiterait *a priori* un cycle relativement long et contraignant.

4) Dans certains cas, des cavités ont pu se former. Elles induisent une fragilité néfaste au sein de l'assemblage et peuvent également favoriser le maintien des phases riches en Ni et non biocompatibles. De plus, la rugosité qui en résulte compliquera la réalisation de la soudure du boîtier. Le phénomène qui aboutit à leur formation doit donc être compris afin de les éviter.

5) Outre la température et le temps du cycle thermique, certaines études montrent que la concentration en oxygène impacte la diffusion du nickel au sein du TA6V. Des expériences seront à réaliser afin de vérifier si la présence d'oxygène est bien un obstacle à la diffusion.

Le système est relativement complexe car il met en jeu plusieurs phénomènes physico-chimiques. De plus, comme les épaisseurs utilisées sont relativement faibles, des événements comme la diffusion, le passage à l'état liquide ou encore l'apparition de contraintes, peuvent être très rapides.

3.3. Réactions et interactions dans le système TA6V-Ni

Comme discuté à la partie 1.4.2, la mise en présence en température du TA6V et du nickel donne lieu à de la diffusion solide et à l'apparition d'intermétalliques (TiNi_3 , TiNi et Ti_2Ni), d'abord sous forme solide puis sous forme liquide dès 942°C [4].

L'étude expérimentale de ces phénomènes est détaillée ici. La température à partir de laquelle la diffusion solide a lieu de manière significative a notamment été déterminée par dilatométrie. Puis, la croissance du Ti_2Ni a été analysée dans le cas d'une diffusion solide et dans celui d'une diffusion liquide. L'effet de l'oxygène sur l'ensemble du système a ensuite été considéré à plusieurs températures. Ces différentes études ont permis de comprendre certains des points observés sur les essais préliminaires et de préciser les conditions de brasage à utiliser.

3.3.1. Visualisation et étude des interactions

3.3.1.1. Dilatométrie

◇ Méthode expérimentale

L'utilisation du dilatomètre a permis d'effectuer des mesures de déformation sur des empilements de TA6V-Ni-TA6V ou de TA6V-Ni- ZrO_2 . Cet usage détourné a été développé au sein du laboratoire afin de visualiser si deux matériaux interagissaient ensemble (ou pas) au cours d'un cycle thermique.

En effet, les courbes obtenues expérimentalement pour des matériaux seuls (A et B sur la Figure 76) peuvent être utilisées pour calculer la déformation modélisée d'un empilement de ces matériaux (A/B ici). Il suffit pour cela, de calculer la déformation moyenne en tenant compte des épaisseurs de chacun des matériaux dans l'empilement.

Cette déformation modélisée ne prend pas en considération les interactions éventuelles au sein de l'empilement. Or, ces dernières modifient la mesure de la déformation de l'empilement réel au cours du

cycle thermique. En comparant les deux courbes obtenues (modélisée et expérimentale), on peut donc connaître la température à partir de laquelle des interactions débutent et leur effet sur la déformation.

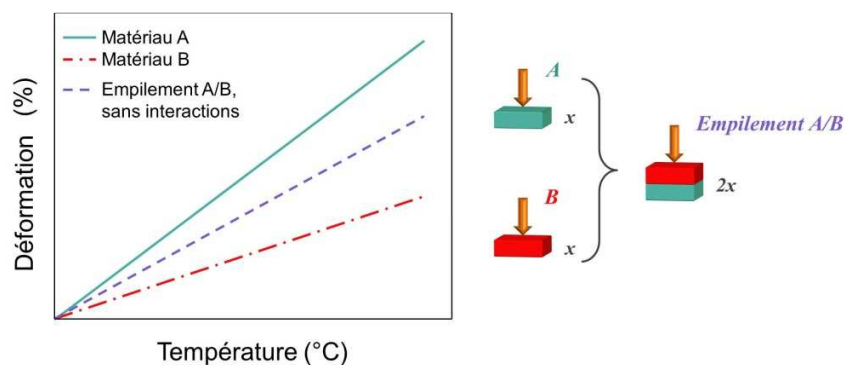


Figure 76: Schéma de l'étude de déformation d'un empilement (A/B) sans interactions chimiques entre A et B au cours du cycle thermique. La déformation de A/B est la moyenne de celle de A et celle de B, pondérée par leur épaisseur respective. Les épaisseurs de A et B sont ici prises identiques.

Cette technique permet de différencier la composante due à la dilatation intrinsèque des matériaux (composant l'empilement) de la composante due aux interactions entre ces mêmes matériaux. Par interactions on entend diffusion, création d'intermétalliques, apparition d'une phase liquide ou exsudation.

◇ Etude en dilatation de l'empilement TA6V/Ni/TA6V

Cette étude qualitative a été réalisée sur des empilements comportant deux échantillons de TA6V et un de nickel, d'épaisseur respective de 3,6 mm et 0,8 mm, comme schématisé Figure 77. Les mesures sont systématiquement complétées par des observations MEB et des analyses EDX sur les coupes métallurgiques.

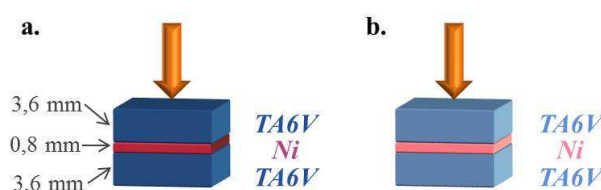


Figure 77: Schéma des empilements de TA6V/Ni/TA6V utilisés pour des mesures de dilatation (a) expérimentalement et (b) par modélisation

La déformation expérimentale de l'empilement réel (Figure 77 (a)) est comparée à celle modélisée du même empilement (Figure 77 (b)). Les résultats sont tracés Figure 78 et les CET sont comparés au Tableau 18 pour chaque plage de température.

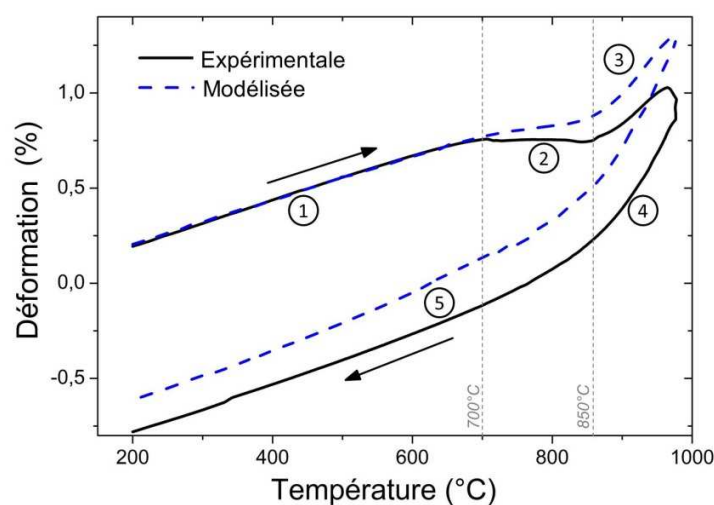


Figure 78: Déformation expérimentale et modélisée de l'empilement TA6V/Ni/TA6V en dilatométrie

Tableau 18: CET des empilements TA6V/Ni/TA6V expérimental et modélisé

Plages de température	CET expérimentaux (10^{-6} K^{-1})	CET modélisés (10^{-6} K^{-1})	$\Delta\text{CET (exp-m)}$
1 : $T < 700^\circ\text{C}$	12	12	0
2 : $700^\circ\text{C} < T < 850^\circ\text{C}$	~ 0	6	-6
3 : $880^\circ\text{C} < T < 970^\circ\text{C}$	30	42	-12
4 : $970^\circ\text{C} > T > 880^\circ\text{C}$	44	51	-7
5 : $700^\circ\text{C} > T$	13	14	-1

Les courbes se superposent parfaitement jusqu'à 700°C , la déformation de l'empilement est donc une moyenne pondérée par les épaisseurs des déformations du TA6V et du Ni seuls. Cela signifie que la dilatation expérimentale de l'empilement n'est due qu'à la dilatation intrinsèque des matériaux.

Au-dessus de 700°C , les courbes ne se superposent plus, en particulier au-dessus de 850°C . La comparaison des CET permet d'observer que la dilatation de l'empilement est plus faible expérimentalement que théoriquement. Ce sont les réactions et les phénomènes de diffusion qui ont lieu à l'interface TA6V/Ni qui viennent s'ajouter à la dilatation intrinsèque des matériaux et modifier le résultat global. Si cette composante est négative, un CET plus faible est obtenu.

Les écarts de CET sont encore notables lors de la redescente en température jusqu'à 700°C , température à laquelle les CET semblent être à nouveau similaires. A cette température, le phénomène de diffusion est supposé être suffisamment lent pour être négligé dans notre cycle.

3.3.1.2. Formation des intermétalliques

Un essai de brasage a été effectué à 700°C pendant 5 min, afin de comprendre le phénomène qui impliquait une différence de déformation visible en dilatométrie.

Une légère accroche a été obtenue sur l'une des interfaces à la sortie du four mais n'a pas résisté à la manipulation de la pièce. L'observation en coupe du TA6V et de son interface (détruite) avec le nickel est montrée Figure 79 (a). Aucune trace de nickel n'est visible. Ce constat a été confirmé par des analyses EDX et DRX. On remarque par ailleurs que la microstructure du TA6V est restée identique à celle de l'échantillon initial (voir Figure 61).

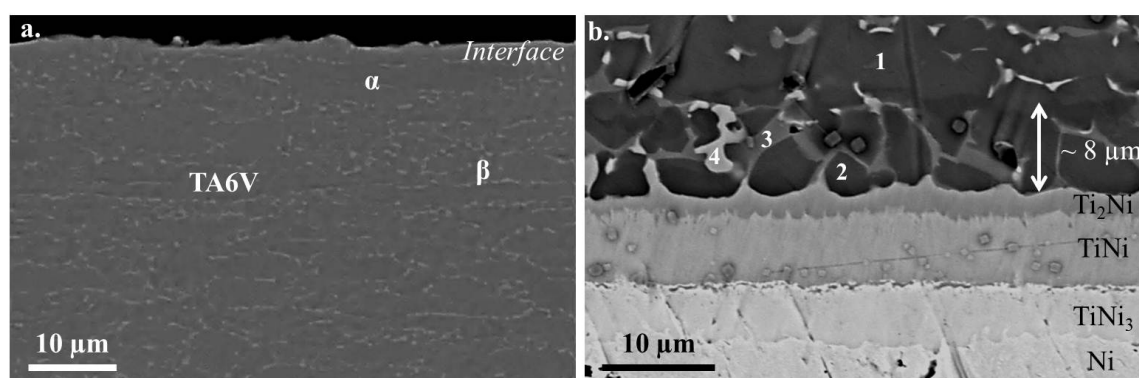


Figure 79: (a) Observation MEB d'un échantillon de TA6V à son interface avec du nickel, après un brasage à 700°C pendant 5 min. Les zones foncées sont sous la forme α , les zones claires sous la forme β (b) Observation MEB de l'interface TA6V-Ni après un brasage à 840°C, sans palier. Les phases Ni, TiNi₃, TiNi, Ti₂Ni ainsi que plusieurs phases de TA6V sont présentes.

Pour affiner notre compréhension et confirmer notre méthode, un essai de brasage à 840°C sans palier a ensuite été réalisé. L'empilement est brasé sur les deux interfaces. Sur l'observation MEB en coupe reportée Figure 79 (b), la présence des trois intermétalliques est constatée. La mesure de leur épaisseur est reportée au Tableau 19 La diffusion à l'état solide a donc bien eu lieu et on peut lui attribuer les écarts de CET constatés en dilatométrie.

Tableau 19: Epaisseurs des différentes phases de la Figure 79 (b)

	TiNi ₃	TiNi	Ti ₂ Ni	Interface
Epaisseurs (μm)	4,7	6,2	1,9	8,0

Différentes zones dans le TA6V peuvent être observées sur la Figure 79 (b), notamment à proximité de l'interface avec le Ti₂Ni :

- La zone notée 1 correspond à la phase α du TA6V initial

- La zone 2 est au niveau de l'interface et a son contraste qui diffère de celui de la zone 1. Cette zone d'environ 8 μm d'épaisseur est composée d'une matrice gris foncé (notée 2) et d'inclusions gris clair (notées 3) ou gris très clair (notées 4)

Des pointés EDX permettent de connaître la composition de chacune de ces zones, elles sont reportées au Tableau 20. La composition des zones étudiées varie en Al et en V, prémices de la formation nette des phases α et β . (La phase α est plus riche en Al et plus pauvre en V que la phase β .)

Par exemple, la zone 2 a une composition proche d'une phase α (riche en Al), alors que la zone 3 a celle d'une phase β . Cette dernière se situe autour des grains de la zone 2, tout comme la phase β autour de la phase α d'un TA6V classique.

De plus, la quantité de Ni est plus importante dans les zones 3 ($\sim \beta$) que dans les zones 2 ($\sim \alpha$). Le V et le Ni sont tous les deux des éléments bétagènes, les parties riches en V constituent donc un chemin de diffusion privilégié au Ni.

La zone 4 est en réalité une inclusion de Ti_2Ni . Elle a la même localisation que la zones 3 ($\sim \beta$), car ce sont ces zones qui s'enrichissent en premier de Ni.

Lors du cycle thermique, la diffusion des éléments Al et V permet de former des zones α et des zones β . Ces dernières entourent les grains α et s'enrichissent peu à peu en Ni. La croissance du Ti_2Ni se fait donc entre les grains α dans un premier temps, avant de les absorber et de constituer une couche uniforme.

Tableau 20: Composition des phases numérotées sur la Figure 79 (b) en at% et comparaison avec les compositions des phases α et β de la littérature [109], [110]

	Ti	Al	V	Ni	Fe
1	85,7	12,2	1,6	0,4	-
2	80,5	15,9	1,6	0,6	-
3	76,8	6,5	12,6	3,8	0,4
4	63,5	4,4	1,3	30,3	0,4
α	88,4	10,3	1,4	0	traces
β	77,3	4,6	14,5	0	1,1

3.3.1.3. Température de formation du Ti_2Ni

A 840°C, seules la diffusion et les réactions solide-solide entrent en jeu dans la formation des phases (voir diagramme de phases, Figure 21). Les vitesses de diffusion du nickel au sein des intermétalliques peuvent être comparées à la littérature, notamment aux travaux de Bastin *et al.* [138].

Dans ces travaux, la diffusion pour la croissance du Ti_2Ni est étudiée en fonction de la température mais aussi des couples utilisés : Ti-TiNi ou Ti-TiNi₃ (voir Figure 23 (b)). Dans les deux cas, les coefficients k sont différents. On les note ici k_{TiNi} et k_{TiNi_3} . Ces coefficients n'ont pas une variation régulière en fonction de la température, ils présentent notamment tous les deux une discontinuité à 770°C en raison de la formation de la solution solide $Ti_{(Ni)}$.

A 850°C, nous avons respectivement $k_{TiNi} = 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_{TiNi_3} = 2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, pour la croissance de Ti_2Ni à partir des couples Ti-TiNi et Ti-TiNi₃. (Pour rappel, k est tel que $d^2 = kt$, d correspondant à l'épaisseur mesurée (en cm), k à la constante de pénétration (en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et t au temps (en s).)

A partir de l'étude de Bastin (et des données relatives aux k_{TiNi} et k_{TiNi_3}), la température à partir de laquelle le Ti_2Ni s'est formé au cours du cycle thermique peut être déterminée. Dans ce but, la brasure présentée Figure 79 (b) est utilisée avec la mesure des épaisseurs et plusieurs hypothèses et approximations sont formulées.

1) Les résultats de Bastin ont été obtenus grâce à des isothermes très longues (jusqu'à 500 h). Dans notre cas, la température maximale (840°C) n'est pas maintenue, la diffusion ayant eu lieu pendant la montée et la descente en température ne peut donc être négligée. Les rampes utilisées pendant le cycle étaient de $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (à la chauffe et au refroidissement).

2) L'étude de Bastin a été réalisée sur du titane pur alors que du TA6V a été utilisé dans cette étude. La présence de l'aluminium et du vanadium modifie certainement les vitesses de diffusion.

3) A 850°C, Bastin a calculé respectivement $k_{TiNi} = 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_{TiNi_3} = 2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, pour la croissance de Ti_2Ni à partir des couples Ti-TiNi et Ti-TiNi₃. Ces coefficients sont supposés constants sur les plages de température considérées.

Après un cycle de brasage à 840°C, sans palier (Figure 79 (b)), on a mesuré $d(Ti_2Ni) \approx 2 \text{ } \mu\text{m}$, soit $d^2 = 4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$.

En connaissant d^2 et k , on peut calculer le temps nécessaire à la formation d'une telle épaisseur. On peut ensuite en déduire la température à partir de laquelle la couche de Ti_2Ni a commencé à se former, grâce à la connaissance des rampes et à l'hypothèse de k constants. Ces calculs sont réalisés pour k_{TiNi} et k_{TiNi_3} .

1^{er} cas : A partir du couple Ti-TiNi₃

On obtient un temps de croissance de $t_{TiNi_3} = 2 \cdot 10^4 \text{ s}$. Un tel résultat signifie que la couche de Ti_2Ni commence à se former à partir de 507°C. Ce résultat doit être nuancé en raison de l'hypothèse simplificatrice d'un k_{TiNi_3} constant. Cependant, il est certain que la couche de Ti_2Ni ne commence pas à se former instantanément à une température si basse (507°C). Ceci peut être constaté sur la Figure 79 (a) où aucune trace d'intermétallique n'a été détectée malgré un cycle effectué à 700°C pendant 5 min. L'utilisation de la constante de pénétration k_{TiNi_3} n'est donc pas valable dans le cas de notre étude.

2nd cas : A partir du couple Ti-TiNi

On obtient un temps de croissance $t_{\text{TiNi}} = d^2 / k_{\text{TiNi}} = 4000 \text{ s}$, ce qui correspond à une gamme de température comprise entre 774 et 840°C en supposant la diffusion constante entre ces températures (ce qui est plutôt correct d'après les données de Bastin [138]).

Les observations de déformation obtenues en dilatométrie montrent la présence de réactions ou interactions significatives au sein de l'empilement TA6V/Ni/TA6V à partir de 700°C.

En utilisant conjointement les travaux de Bastin et les observations expérimentales, il semblerait que le Ti₂Ni ainsi que les autres intermétalliques commencent à se former vers 775°C, lors de cycles thermiques avec des rampes de 2°C.min⁻¹. Cette valeur est à considérer comme approximative, étant donné les hypothèses simplificatrices appliquées.

Bien que le Ti₂Ni apparaisse vers 775°C lors de notre cycle, sa croissance est extrêmement lente si on s'en tient à la diffusion solide. Il faut donc soit allonger significativement la durée du cycle soit augmenter la température (et obtenir une phase liquide) afin d'espérer consommer rapidement le nickel et ne conserver que du Ti₂Ni.

3.3.2. Etude de la croissance des intermétalliques

Afin d'étudier l'effet du cycle thermique sur l'interface TA6V/Ni et en particulier sur la croissance des intermétalliques, plusieurs cycles de brasages ont été réalisés sur des empilements TA6V-Ni-TA6V.

Les brasures ont ensuite été observées au MEB et analysées par EDX, ce qui permet clairement de voir l'évolution de l'interface en fonction de la température et du temps de palier. Les essais peuvent être classés en trois catégories : ceux qui ne font intervenir que la diffusion solide, ceux durant lesquels la phase liquide commence à se former et ceux pour lesquels la croissance en phase liquide est prépondérante.

3.3.2.1. *Diffusion solide*

Lors des essais réalisés à $T \leq 960^\circ\text{C}$, pour un temps de palier de 5 min, seule la diffusion solide est en jeu. Les trois intermétalliques sont présents avec des épaisseurs très fines, le TiNi étant toujours environ deux fois plus épais que le TiNi₃ ou le Ti₂Ni (Figure 80).

Ce brasage n'est généralement pas continu d'un bout à l'autre de l'échantillon. Il peut être supposé que le contact entre les surfaces de TA6V et de Ni n'est parfois pas suffisant pour qu'une diffusion solide ait lieu en des temps aussi courts.

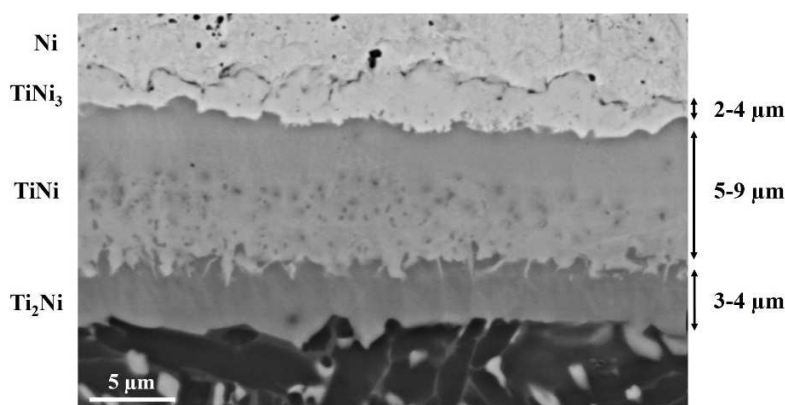


Figure 80: Observation MEB d'une coupe d'un brasage effectué à 960°C pendant 5 min

Dans ce cas également les résultats obtenus ont été comparés avec ceux de Bastin *et al.* [138], afin de vérifier si la croissance du Ti_2Ni suivait les mêmes cinétiques que dans leur étude.

La brasure présentée Figure 80 a été réalisée avec un cycle, ayant une rampe de chauffe de $2,6^{\circ}C.min^{-1}$ et une rampe de refroidissement très rapide. Un palier à $960^{\circ}C$ a été maintenu pendant 5 min.

Avec certaines approximations, le cycle a donc été divisé en trois segments pour l'étude, de façon à utiliser les constantes calculées par Bastin. L'ensemble des données est rappelé au Tableau 21.

Grâce à ces données et avec l'hypothèse d'une croissance selon $d_{Ti_2Ni}^2 = k_{TiNi} t$, on calcule une épaisseur théorique de Ti_2Ni de $4,5 \mu m$. Or, lorsque la brasure est présente, une épaisseur comprise entre 3 et $4 \mu m$ est mesurée expérimentalement. Les ordres de grandeur sont donc respectés.

La croissance du Ti_2Ni peut donc être assimilée à celle étudiée par Bastin à partir du couple Ti-TiNi, bien que dans notre cas, l'étude soit réalisée à partir de TA6V et non de titane pur.

Tableau 21: Récapitulatif des données du cycle de la Figure 80 et calcul théorique des épaisseurs formées sur chaque segment

	775 à $840^{\circ}C$	840 à $960^{\circ}C$	refroidissement
$\Delta T (^{\circ}C)$	65	120	-
$\Delta t (min)$	21,7	40+5	2
$\Delta t (s)$	1300	2700	120
$k_{TiNi} (cm^2.s^{-1})$ [138]	10^{-11}	$3,5 \cdot 10^{-11}$	10^{-11}
$d_{calculée} (\mu m)$	1,14	3,0	0,35

3.3.2.2. Apparition de la phase liquide

Lors des cycles ayant un palier à 960°C pendant 25 min ou à 970°C pendant 5 min, la phase liquide commence à se former. En effet, des zones similaires aux essais effectués à plus basse température sont observées : une interface fine avec les trois intermétalliques et une dominance du TiNi. Cependant, une croissance considérable de la phase Ti₂Ni est observée localement formant des excès de Ti₂Ni à l'interface (voir Figure 81).

Des épaisseurs de 2 µm et de 78 µm de Ti₂Ni peuvent par exemple être mesurées sur le même échantillon. Ces excroissances de forme arrondie sont sûrement le résultat d'un début de passage en phase liquide. A proximité immédiate de ces excroissances, les épaisseurs mesurées de Ti₂Ni sont extrêmement faibles. Cela peut s'expliquer par une vitesse de diffusion beaucoup plus rapide et locale en phase liquide qu'en phase solide. La phase liquide constitue un « puit » qui consomme le nickel plus rapidement que les autres phases présentes.

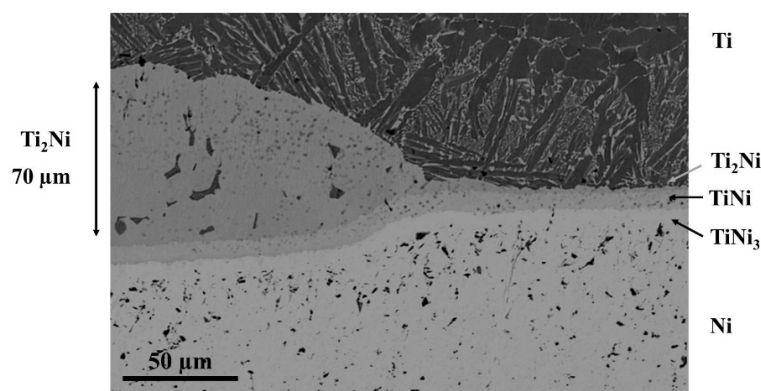


Figure 81: Observation MEB d'une coupe d'un brasage effectué à 970°C pendant 5 min

3.3.2.3. Croissance de la phase liquide

◇ Observations

A partir de 980°C, on remarque que la composition du Ti₂Ni n'est plus uniforme. En effet, ce dernier est obtenu par le refroidissement du liquide eutectique (Ti₂Ni + Ti_(Ni))_E. La croissance de l'eutectique est largement plus importante que celle des deux autres intermétalliques : des épaisseurs de l'ordre de 550 µm sont mesurées pour le (Ti₂Ni + Ti_(Ni))_E alors que pour le TiNi₃ et le TiNi elles restent autour de 5 µm d'épaisseur (Figure 82).

L'épaisseur de l'eutectique croît avec la température de palier et/ou le temps de palier. Par exemple, à 990°C, une épaisseur autour de 600 µm est mesurée après un palier de 5 min, elle est de 960 µm après 25 min et de 1400 µm après 2 h (Figure 83). Au vu de ces observations, il semble évident que la croissance en phase liquide suit une autre loi que celle en phase solide, ou du moins, une cinétique (exprimée par le facteur k_{liq}) différente.

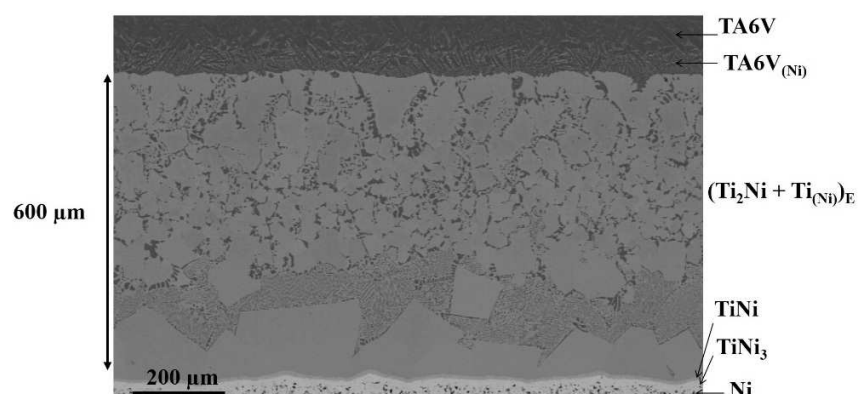


Figure 82: Observation MEB d'une coupe d'un brasage effectué à 990°C pendant 5 min

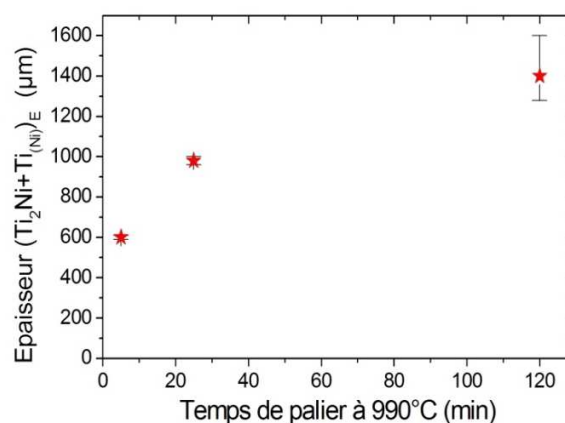


Figure 83: Epaisseurs de la phase liquide refroidie $(Ti_2Ni + Ti_{(Ni)})_E$ sur trois cycles thermiques différents à 990°C, avec des paliers de 5, 25 et 120 min

Des observations réalisées sur des brasures obtenues à plus haute température ou après des temps de palier plus longs ont mis en avant la consommation totale du nickel initial. Cet événement s'accompagne de la disparition des intermétalliques TiNi et TiNi₃ (Figure 84).

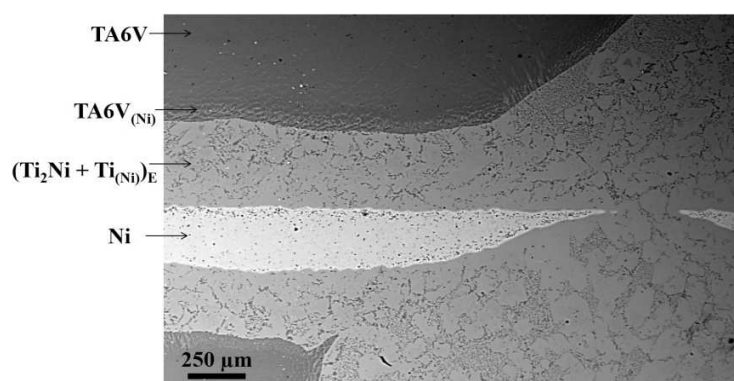


Figure 84: Observation MEB d'une coupe d'un brasage effectué à 1035°C pendant 5 min

◇ **Etude de la cinétique**

Nous nous sommes appuyés sur ces trois essais réalisés à la même température de palier (990°C), avec les mêmes rampes, afin d'essayer de déterminer une loi de croissance applicable dans cette gamme de température. Le cycle effectué à 990°C avec un palier de 5 min constitue notre référence, les deux autres cycles présentant seulement un temps plus long à 990°C.

Deux hypothèses concernant la croissance de l'eutectique en phase liquide ont été étudiées. La première concerne une croissance linéaire, qui peut résulter d'une réaction chimique. Dans ce cas, on a : $\Delta d = \gamma \Delta t$ [162]. La seconde hypothèse se rapporte à une croissance parabolique, conséquence d'un phénomène de diffusion. On a alors $\Delta d^2 = k_{liq} \Delta t$. La comparaison des données ainsi que les calculs des constantes de cinétiques (γ et k_{liq}) sont reportés au Tableau 22.

Tableau 22: Données de la croissance de l'eutectique en phase liquide

	990°C – 25 min	990°C – 120 min
Δt (min)	20	115
Δt (s)	1200	6900
Δd (μm)	340	760
Δd (cm)	0,034	0,076
$\gamma = \Delta d / \Delta t$ (10^{-5} cm.s ⁻¹)	2,8	1,1
$k_{liq} = \Delta d^2 / \Delta t$ (10^{-7} cm.s ⁻²)	9,6	8,4

Ces calculs ne permettent pas de définir formellement si la croissance de l'eutectique est linéaire ou parabolique à 990°C. En effet, dans les deux cas, des constantes correspondant aux mesures ont été trouvées. Dans le cas d'une croissance linéaire, on a $\gamma \approx 2 \cdot 10^{-5}$ cm².s⁻¹ et dans le cas d'une croissance parabolique, $k_{liq} \approx 9 \cdot 10^{-7}$ cm².s⁻¹.

Seuls ces deux sortes de cinétique ont été envisagées mais le même type de calcul pourrait être réalisé pour des cinétiques d'ordre différent.

◇ **Calcul de la précision**

Les calculs permettant d'obtenir les constantes de réaction γ et k_{liq} ont été effectués en prenant en compte l'épaisseur moyenne de la couche de (Ti₂Ni + Ti_(Ni))_E obtenue après chacun des cycles.

Cependant, il faut noter que la précision des calculs est limitée par celle des mesures d'épaisseur sur les observations MEB, en particulier sur des temps de palier relativement longs, comme 120 min. En effet, dans ce cas la croissance de la couche n'est pas régulière et forme des sortes de « vagues » au niveau de l'interface avec le nickel (Figure 85).

De plus, lors de brasages comportant un temps de palier relativement long, l'augmentation de l'épaisseur de la couche de $(\text{Ti}_2\text{Ni} + \text{Ti}_{(\text{Ni})})_E$ est également liée à l'augmentation d'inclusions de $\text{Ti}_{(\text{Ni})}$ au sein de la matrice de Ti_2Ni (Figure 85 (a)).

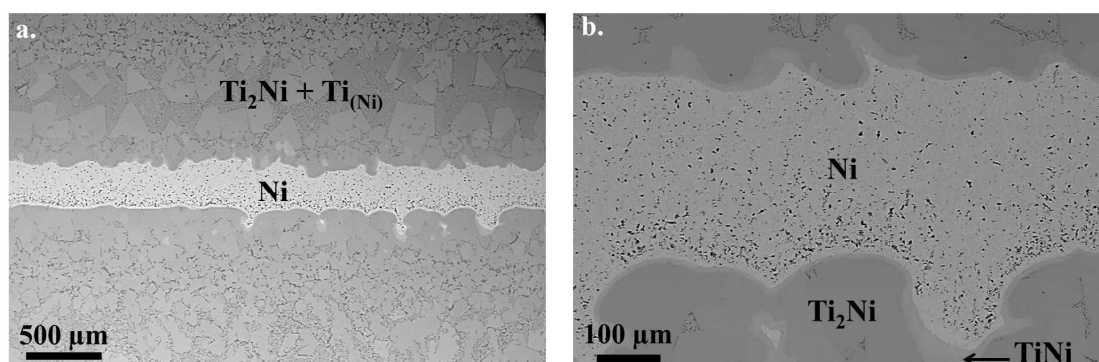


Figure 85: Observations MEB d'une brasure réalisée à 990°C pendant 120 min. (a) Observation de la large épaisseur de Ti_2Ni avec de nombreuses inclusions de $\text{Ti}_{(\text{Ni})}$ et (b) zoom sur l'interface irrégulière avec le nickel

Les écarts de mesure de l'épaisseur ont un impact sur l'évaluation des constantes γ et k_{liq} . L'ensemble des imprécisions est précisé au Tableau 23. Mais, malgré des variations significatives, les constantes γ et k_{liq} conservent le même ordre de grandeur.

Avec un nombre important de mesures réalisées sur plusieurs brasures, l'estimation des épaisseurs pourrait être plus précise.

Tableau 23: Estimation de l'erreur commise dans l'estimation des constantes de réaction (à 990°C)

	min	moyenne	max
d (25 min) (μm)	950	980	1000
d (120 min) (μm)	1280	1400	1600
γ (25 min) ($10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$)	2,6	2,8	3,0
γ (120 min) ($10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$)	0,9	1,1	1,4
k_{liq} (25 min) ($10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$)	8,0	9,6	10,8
k_{liq} (120 min) ($10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$)	5,9	8,4	13,6

La seconde imprécision concerne les fours, les étalonnages et les rampes employés. En effet, un système avec de telles épaisseurs est particulièrement sensible à la température, en particulier autour de 980°C. Un écart de quelques degrés sur cette plage de température peut accélérer ou ralentir l'apparition de la phase liquide et modifier de manière importante les coefficients de diffusion. La maîtrise de la croissance du Ti_2Ni nécessite d'éviter les dépassements ou les insuffisances de température (en début de palier par exemple).

3.3.2.4. *Détermination des cinétiques lors de la croissance de la phase liquide*

La littérature peut nous éclairer sur plusieurs points. Tout d'abord, elle peut préciser si la croissance d'une phase suit nécessairement une cinétique parabolique. Ensuite, concernant les constantes de cinétique, elle peut permettre d'estimer des ordres de grandeurs et de les comparer à celles calculées précédemment.

◇ Les phénomènes en jeu

En négligeant la diffusion du titane, car elle est plus lente que celle du nickel (d'environ deux ordres de grandeurs à 950°C) [133], [134], nous pouvons estimer que la croissance de l'eutectique en phase liquide dépend de trois phénomènes :

- la diffusion du nickel à travers la phase liquide
- la diffusion du nickel à travers le TiNi (en phase solide)
- la réaction à l'interface avec le TA6V

Le phénomène limitant imposant sa cinétique, il s'en suit que si la diffusion est le phénomène limitant lors de la croissance de l'eutectique, alors cette croissance sera parabolique alors que si c'est la réaction avec le TA6V qui est limitante, alors la croissance pourrait être linéaire [162]. Une combinaison des deux types de cinétique peut également être envisagée dans le cas où les deux cinétiques présentent le même ordre de grandeur.

L'évaluation des constantes de cinétique dans les trois cas cités ci-dessus va permettre de statuer sur le phénomène limitant.

◇ Coefficient de diffusion en phase liquide

Les études réalisées sur de la diffusion à l'état liquide rapportent toutes des coefficients de diffusion (D) de l'ordre de $10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ [120], [121].

Cependant, les calculs précédents ayant été menés à partir de constantes de pénétration (k), il convient de comparer ces deux grandeurs. Généralement, le coefficient de diffusion D est utilisé pour décrire un phénomène de diffusion alors que la constante k sert plutôt à décrire simplement l'évolution de la distance de diffusion ou la croissance d'une phase, grâce à la relation $d^2 = kt$. Les deux grandeurs sont rarement utilisées dans les mêmes études.

Lors de son étude sur la croissance en phase solide des intermétalliques Ti-Ni, Bastin *et al.* les ont calculées toutes deux. Ils ont par exemple trouvé qu'à $T = 940^\circ\text{C}$, au sein du TiNi on a $k = 2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et $D \approx 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ [138], [163]. Les deux constantes ont dans ce cas le même ordre de grandeur.

Lors de travaux réalisés sur la diffusion en phase liquide, les équations utilisées par Bruson *et al.* permettent d'estimer que $k \approx 20 D$ [120].

A défaut de plus de précisions, la différence entre les deux études peut être attribuée soit aux matériaux utilisés soit au fait que la première étude ait été réalisée en diffusion solide alors que la seconde en phase liquide.

De manière générale, on peut donc considérer qu'en diffusion liquide, on a : $k_{liq} \approx 10^{-5} - 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

◇ Evaluation des cinétiques

Dans le cas étudié, deux types de cinétique ont été envisagés : une croissance linéaire avec une constante de réaction $\gamma \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et une croissance parabolique avec une constante de pénétration $k_{liq} \approx 9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Etudions les cinétiques de chacun des phénomènes afin de déterminer le facteur limitant de la croissance du Ti_2Ni .

Diffusion au sein du Ti_2Ni liquide

Si le phénomène limitant se trouvait être la diffusion au sein du Ti_2Ni liquide, la croissance de cette même phase serait parabolique avec une constante de pénétration de l'ordre de $10^{-5} - 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Or, cela ne correspond pas aux observations ($k_{liq} \approx 9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Diffusion au sein du TiNi solide

Le coefficient de diffusion (solide) au sein TiNi suit une loi d'Arrhénius établie par Bastin *et al.* [163]. Cette loi dépend de la fraction en Ni, les coefficients D^{50} , D^{51} et D^{52} correspondant à des fractions de 50 at.%, 51 at.% et 52 at.% en Ni sont précisés ci-dessous :

$$D_{\text{TiNi}}^{50} = 0,0020 \cdot \exp\left(-\frac{Q_A}{RT}\right) \text{ avec } Q_A = 142000 \pm 6000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$D_{\text{TiNi}}^{51} = 0,0014 \cdot \exp\left(-\frac{Q_A}{RT}\right) \text{ avec } Q_A = 137000 \pm 6000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$D_{\text{TiNi}}^{52} = 0,0019 \cdot \exp\left(-\frac{Q_A}{RT}\right) \text{ avec } Q_A = 138000 \pm 6000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

En supposant que ces lois soient toujours valables à $T = 990^\circ\text{C}$, alors : $1,5 \cdot 10^{-9} < D < 6,6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La diffusion de nickel au sein du TiNi est donc plus lente que la croissance observée de la phase Ti_2Ni . Cela n'est pas possible en tant que tel.

Une hypothèse qui permet d'expliquer ces calculs consiste à considérer que les phases TiNi et TiNi_3 sont consommées lorsque la phase Ti_2Ni passe en phase liquide et qu'elles sont de nouveau formées après la solidification du Ti_2Ni , lors du refroidissement.

Les observations des coupes métallurgiques des brasures réalisées à $T \geq 990^\circ\text{C}$ permettent de constater que les épaisseurs de TiNi et TiNi_3 varient peu en fonction de la température ou du temps de palier : elles restent autour de $6 \mu\text{m}$ quelque soit le cycle.

Le fait que la croissance de ces deux phases soit bloquée à de telles températures semble corroborer notre hypothèse. Cependant, à notre connaissance, cette supposition n'a jamais été émise ou observée.

Si cette hypothèse est considérée comme valable dans notre raisonnement, la prise en considération de la diffusion au sein du TiNi n'a plus lieu d'être. La diffusion du nickel se fait directement à l'interface Ni/phase liquide.

Réaction à l'interface du TA6V

La réaction $\text{Ni} + 2 \text{Ti} = \text{Ti}_2\text{Ni}$ est thermodynamiquement favorisée [133], cependant aucune étude de cinétique sur ce système (ou avec du TA6V) n'a pu être utilisée afin de critiquer nos résultats.

Cette réaction peut également être considérée comme étant le résultat d'une diffusion solide d'atomes de Ni au sein d'une matrice de Ti pur et de $\beta\text{-Ti}_{(\text{Ni})}$. Or, le coefficient de diffusion au sein du $\beta\text{-Ti}_{(\text{Ni})}$ peut être calculé grâce à la loi [163] :

$$D_{\beta\text{-Ti}_{(\text{Ni})}} = 0,0688 \cdot \exp\left(-\frac{Q_A}{RT}\right) \text{ avec } Q_A = 141000 \pm 12000 \text{ J.mol}^{-1}$$

A 990°C, on trouve ainsi $3,2 \cdot 10^{-8} < D < 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui correspond à l'ordre de grandeur de la constante de pénétration k_{liq} calculée d'après nos observations (Tableau 22).

◇ Conclusion

D'après les données trouvées et les calculs effectués, il semblerait que la croissance du $(\text{Ti}_2\text{Ni} + \text{Ti}_{(\text{Ni})})_{\text{E}}$ (à 990°C) soit limitée par la diffusion du nickel au sein de la solution solide $\beta\text{-Ti}_{(\text{Ni})}$ et suive donc une loi de croissance parabolique caractérisée par une constante de pénétration de $k_{\text{liq}} \approx 9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Cette constante de pénétration varie certainement avec la température. Des études complémentaires réalisées sur des isothermes à différentes températures permettraient de préciser cette dépendance.

Des trempes effectuées lors de cycles de brasage à $T \geq 990^\circ\text{C}$ pourraient peut-être permettre de confirmer l'hypothèse selon laquelle les phases TiNi et TiNi_3 sont consommées lors de la croissance du Ti_2Ni liquide. La validation de ce point est essentielle dans la compréhension globale du mécanisme de croissance à ces températures. Elle requiert cependant l'utilisation d'un four particulier.

3.3.3. Effet de l'oxygène sur le système

Afin de constater les effets de l'oxygène sur le brasage de l'empilement TA6V-Ni-TA6V, des cycles ont été réalisés sous différents niveaux de vide ($P \approx 10^{-3} \text{ mbar}$ et $P < 10^{-5} \text{ mbar}$) et avec des échantillons de TA6V préalablement oxydés.

◇ A 970°C

Un essai de brasage a été réalisé à 970°C, en utilisant des échantillons de T6AV préalablement oxydés. La brasure obtenue est très clairsemée, voire inexistante. De nombreuses cavités sont visibles et l'interface semble se former en colonnes, ce qui fragilise la tenue mécanique du joint (Figure 86).

Le même cycle à 970°C a été réitéré sous vide primaire ($P = 10^{-3}$ mbar). Dans ces conditions, aucune interface n'a été créée et aucune trace de diffusion n'est visible. La présence d'oxygène au cours du cycle thermique a pu oxyder le T6AV mais aussi le nickel. En effet, l'oxydation du nickel comme celle du titane diminue notablement la diffusion du premier au sein du second [121], [144].

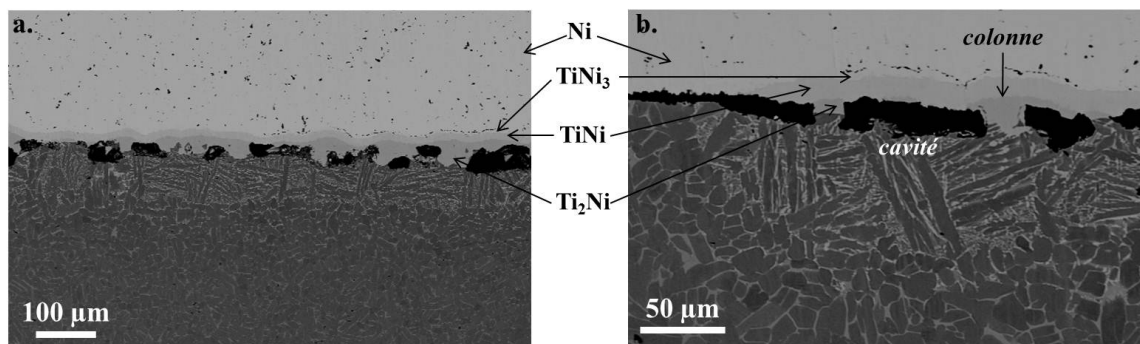


Figure 86: Observations MEB d'une coupe d'un brasage effectué à 970°C pendant 5 min avec des TA6V préalablement oxydés

◇ A 990°C

Après un cycle de brasage à 990°C, le premier constat concerne la microstructure du TA6V dans la partie non concernée par la diffusion de nickel (parties supérieures de la Figure 87). Celle-ci reste majoritairement sous la phase α lorsque l'échantillon de TA6V a été préalablement oxydé (Figure 87 (b)) alors qu'une microstructure mixte de grains de α entourés de phase β est habituellement observée après un cycle classique (Figure 87 (a)).

Cependant, la comparaison des épaisseurs des intermétalliques formés lors d'un brasage sur TA6V_{ox} ou sur TA6V, aucune différence notable n'est notée sur les cycles réalisés à 990°C.

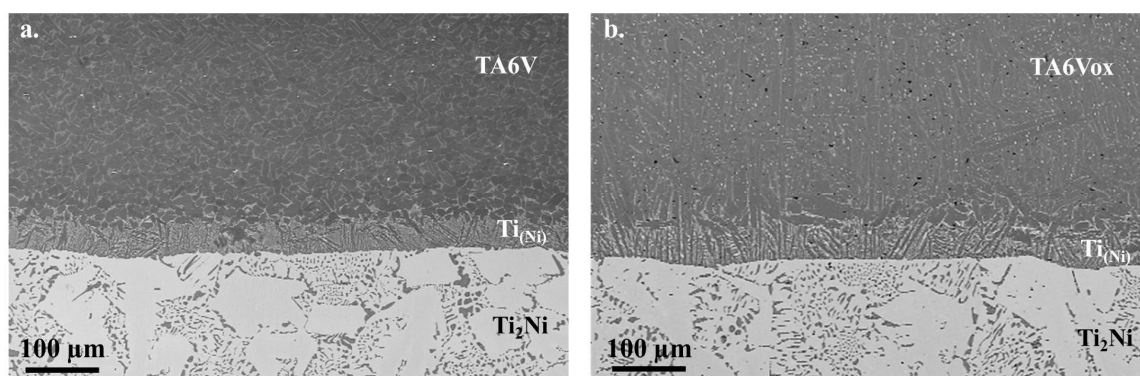


Figure 87: Observation MEB d'une coupe d'un brasage effectué à 990°C pendant 5 min avec (a) des TA6V non traités et (b) des TA6V préalablement oxydés

◇ Conclusion

Il semblerait donc qu'à relativement basse température (970°C), l'oxygène stabilise suffisamment la phase α du TA6V pour être un obstacle important (voire rédhibitoire) à la diffusion du nickel et donc à la formation des intermétalliques.

En augmentant suffisamment la température, la phase β apparaît (même si elle se forme avec un retard dû à la présence d'oxygène) et les taux de diffusion deviennent plus importants. Ainsi, à partir de 990°C (et sous vide secondaire), l'effet d'une oxydation de surface n'est plus visible sur la diffusion de nickel et la formation des intermétalliques.

En revanche, la présence d'oxygène dans l'enceinte du four au cours du cycle thermique peut avoir des conséquences bien plus préjudiciables que la simple oxydation du TA6V en surface. En effet, à hautes températures la diffusion de l'oxygène est telle que les pièces en TA6V et en nickel pourraient être complètement oxydées. Et dans ce cas, la diffusion du nickel au sein du TA6V semble difficile. Il est donc primordial de travailler sous vide secondaire.

3.3.4. **Résumé des étapes de croissance du Ti_2Ni**

Cette étude approfondie du système TA6V-Ni a permis de visualiser et, dans une certaine mesure, de quantifier différents phénomènes ayant lieu au cours d'un cycle thermique lorsqu'on met en contact des sources supposées infinies de nickel et de TA6V. Un schéma de l'ensemble des étapes de croissance du Ti_2Ni et des autres intermétalliques est donné Figure 88. Il vient compléter celui de la Figure 22 sur l'ordre de formation de ces mêmes composés.

A partir de 700°C, les interactions au sein de ce système sont suffisantes pour impacter la déformation d'un empilement TA6V/Ni/TA6V de manière macroscopique.

A partir de 840°C, les trois intermétalliques (TiNi_3 , TiNi et Ti_2Ni) ont été observés à l'interface entre le nickel et le TA6V. Grâce à l'observation de coupes métallurgiques et aux travaux de Bastin *et al.* [138], il a été calculé que le Ti_2Ni se formait à $T \approx 775^\circ\text{C}$ par diffusion solide. Sa croissance à basses températures se fait au niveau des joints de grains de la phase α , c'est-à-dire au sein de la phase β du TA6V. Elle suit ensuite une loi parabolique caractérisée par des constantes de pénétrations d'environ $10^{-11} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ entre 775 et 840°C et d'environ $3,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ entre 840 et 960°C.

La phase liquide semble apparaître au-dessus de 960°C. Elle a en effet été obtenue après 25 min de palier à 960°C ou après 5 min de palier à 970°C. Cette phase semble être un puits de diffusion qui consomme fortement le nickel.

La croissance de la phase liquide a ensuite été étudiée en s'appuyant de nouveau sur les observations de brasures et sur les travaux de Bastin *et al.* [138], [163]. Cette étude ainsi que les observations MEB réalisées à différentes températures (Figure 81 et Figure 84) ont permis d'établir que la croissance de la phase liquide était vraisemblablement limitée par la diffusion du nickel au sein de la solution solide β -Ti_(Ni) et que les intermétalliques TiNi et TiNi₃ sont probablement consommés lors de l'apparition de la phase liquide. A 990°C, la croissance de la phase liquide suit une cinétique parabolique caractérisée par une constante de pénétration $k_{liq} \approx 9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Enfin, il a été constaté que la présence d'oxygène était un frein important pour la diffusion du nickel et la formation d'intermétalliques. Selon la concentration d'oxygène et les températures de brasage, on peut en effet noter le blocage total ou partiel de la diffusion, la présence de cavités importantes au sein du joint de brasage ou encore le maintien de la phase α du titane au détriment de la phase β .

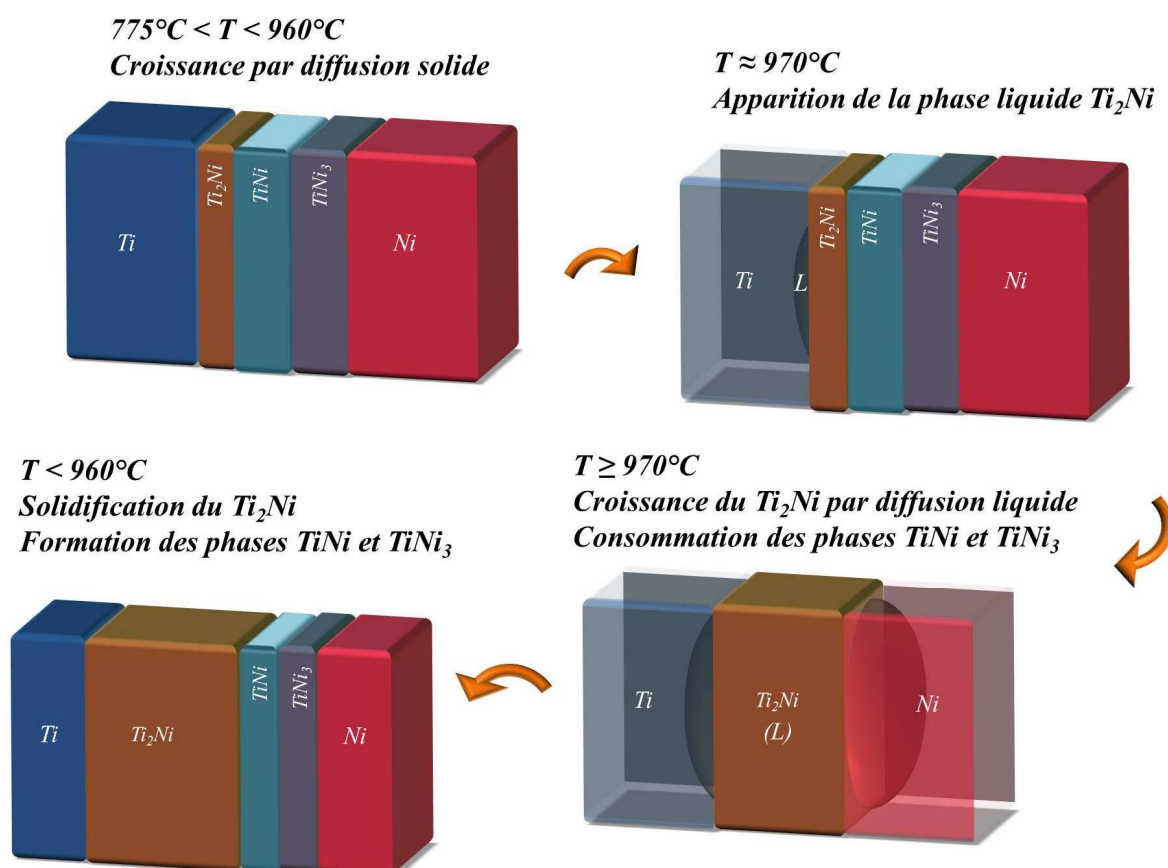


Figure 88: Schéma de la croissance de la phase liquide en fonction de la température du cycle (échelle non représentative)

3.4. Système final

3.4.1. Effet limitant de l'épaisseur de nickel

Afin de visualiser l'effet de la zircone sur la diffusion et la croissance des intermétalliques, un essai de brasage a été réalisé à 980°C avec un palier de 15 min sur un empilement TA6V/Ni/ZrO₂, en conservant les mêmes épaisseurs pour le TA6V et le nickel (3,8 et 1 mm), comme sur le schéma (Figure 89 (a)).

Cependant, à la suite de ce cycle, la zircone n'a pas été brasée au reste de l'empilement. Aucune réaction ou diffusion n'a pu être observée à l'interface entre le nickel et la zircone (Figure 89 (b)).

Les phénomènes de diffusion et de réactions précédemment étudiés à partir d'empilements de TA6V/Ni/TA6V ont naturellement eu lieu entre le TA6V et le nickel, aboutissant à la formation des trois intermétalliques TiNi₃, TiNi et (Ti₂Ni + Ti_(Ni))_E. Les épaisseurs des intermétalliques obtenus sont similaires à celles mesurées sur les essais précédents.

Il peut donc être supposé que l'épaisseur de nickel (environ 1 mm) ait suffi à contenir la diffusion de l'oxygène vers le titane et du titane vers la zircone. Le nickel faisant office de barrière, la zircone et l'oxygène n'ont pas joué de rôle dans ce cas-là.

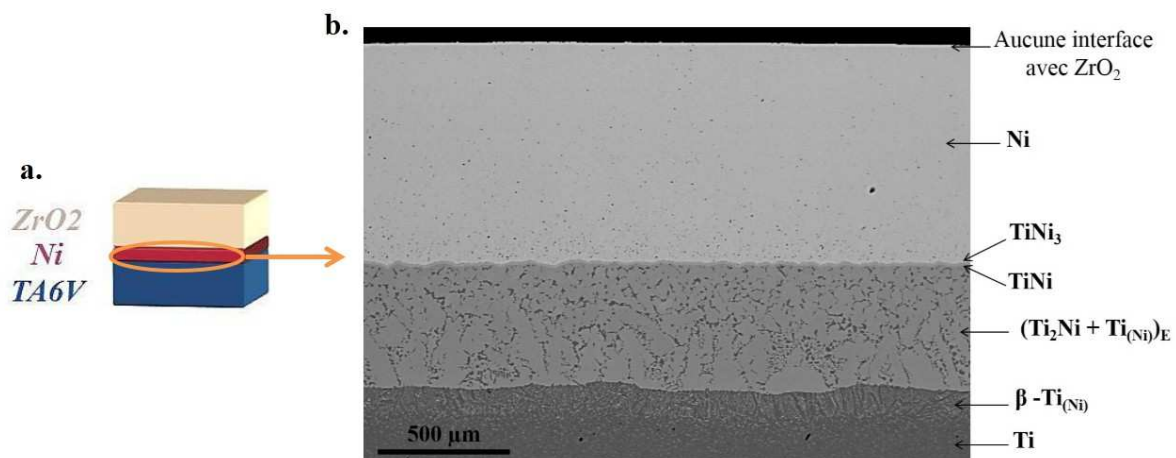


Figure 89: (a) Schéma de l'empilement TA6V/Ni/ZrO₂ brasé à 980°C et (b) Observation MEB de l'interface entre le Ni et le TA6V

3.4.2. Evolution vers des épaisseurs fines

3.4.2.1. Proposition d'un cycle thermique idéal

L'étude réalisée sur la diffusion du nickel, la formation des intermétalliques et la croissance du Ti₂Ni doit idéalement permettre de prévoir un cycle thermique aboutissant à la consommation totale du nickel

initial et à la formation du Ti_2Ni seul. Initialement, deux épaisseurs de nickel sont à notre disposition : des anneaux de $12,5\text{ }\mu\text{m}$ et de $5\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur.

Pour les prochains calculs, la constante de pénétration sera supposée constante en phase liquide : $k_{\text{liq}} = 9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Au Tableau 24 sont rappelées les données concernant la croissance du Ti_2Ni en phase solide. En théorie, une couche de Ti_2Ni d'environ $4,5\text{ }\mu\text{m}$ est obtenue après un cycle à 970°C , sans palier avec uniquement une diffusion solide. Si à ce cycle un passage en phase liquide est ajouté jusqu'à consommation totale du nickel initial ($12,5\text{ }\mu\text{m}$), une couche de Ti_2Ni d'une épaisseur proche de $40\text{ }\mu\text{m}$ devrait être obtenue. En d'autres termes, $35,5\text{ }\mu\text{m}$ de Ti_2Ni devraient se former en phase liquide.

En utilisant la constante k_{liq} obtenue préalablement, il faut théoriquement rester en phase liquide 139 s, soit 2,33 min. Cela signifie tenir un palier de 2,33 min à 970°C ou chauffer jusqu'à 977°C (la rampe de chauffe étant de $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$).

Or, d'après les observations précédentes, la phase liquide n'apparaît que faiblement après un palier de 5 min à 970°C , il faut donc tenir compte d'une certaine inertie du four et d'une imprécision de la mesure à cette température. Compte tenu des faibles épaisseurs sur lesquelles portent nos travaux, de faibles variations de température et de temps de palier peuvent avoir un impact important sur le passage en phase liquide.

De plus, les constantes de pénétration ont été obtenues à partir de mesures réalisées sur des isothermes. Les cycles utilisés ici sont anisothermes, ce qui complexifie le système car les vitesses évoluent rapidement, sans se stabiliser.

Tableau 24: Calcul de la durée nécessaire en phase liquide pour consommer le nickel initial

	775 à 840°C	840 à 970°C	Phase liquide	refroidissement
$\Delta T\text{ (}^\circ\text{C)}$	65	130		-
$\Delta t\text{ (min)}$	21,7	43,3		2
$\Delta t\text{ (s)}$	1300	2600	$x = 139$	120
$k_{\text{TiNi}}\text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$ [138]	10^{-11}	$3,5 \cdot 10^{-11}$	$9 \cdot 10^{-7}$	10^{-11}
$d_{\text{calculée}}\text{ (}\mu\text{m)}$	1,14	3,0	35,5	0,35

3.4.2.2. Essais de différents cycles thermiques

Des essais de brasage ont de nouveau été effectués afin de réaliser des demi-boîtiers annulaires. Pour fixer au mieux les paramètres, les résultats précédents doivent être rappelés :

- Au-dessus de 900°C , le CET du TA6V augmente fortement, ce qui peut induire d'importantes contraintes au sein de la brasure. Il convient donc de minimiser le temps passé à ces températures.

- Au-dessus de 990°C, la réduction de la zircone est telle que son noircissement peut être préjudiciable pour notre application.
- La croissance du Ti_2Ni à partir de la diffusion solide commence autour de 775°C mais sa cinétique est très lente, alors que celle du $TiNi$ est plus rapide.
- La phase liquide de Ti_2Ni apparait autour de 970°C et la croissance en phase liquide est très rapide ($k_{liq} = 9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Afin de concilier ces aspects, il a été choisi de braser entre 960 et 990°C, selon les cycles précisés Figure 90.

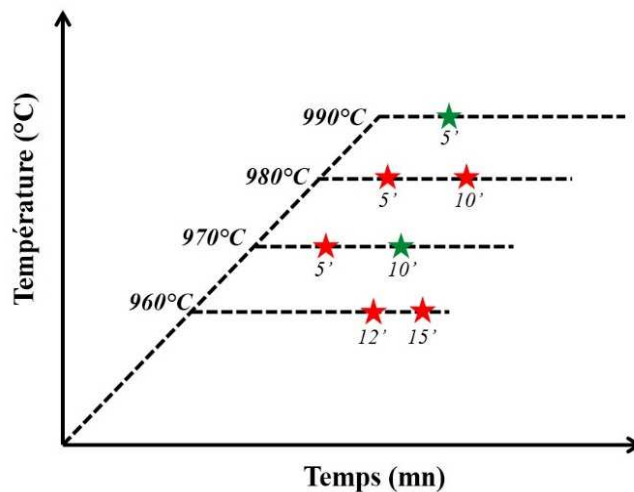


Figure 90: Cycles testés pour la réalisation d'un demi-boîtier avec des matériaux fins et une géométrie annulaire. Les cycles représentés en vert ont abouti à des boîtiers non fissurés et hermétiques contrairement à ceux en rouge.

◇ **Brasage à 990°C, avec un palier de 5 min**

Après un cycle de brasage comportant un palier de 5 min à 990°C, la zircone est non fissurée et elle présente un noircissement concentrique assez marqué (Figure 91 (a)). Le brasage semble réussi même si le joint de brasage n'est pas complètement lisse (Figure 91 (b)).

Une bonne herméticité a pu être obtenue. Le taux de fuite mesuré en interne (grâce à un test hélium par reniflage) est équivalent à $L_{air} = 2,1 \cdot 10^{-10} \text{ mbar} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

Ce demi-boîtier a ensuite été soudé à un disque embouti en titane par laser chez *Laser Rhône Alpes* (LRA). Le boîtier complet a été caractérisé grâce à un test hélium (réalisé par ressuage chez LRA) et le taux de fuite mesuré est de : $L_{air} = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ mbar} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. Pour une cavité de $0,8 \text{ cm}^3$, un tel taux de fuite équivaut à une espérance de vie de 1 an et 8 mois.

Ce résultat n'est donc pas suffisant pour une application implantable mais il est encourageant.

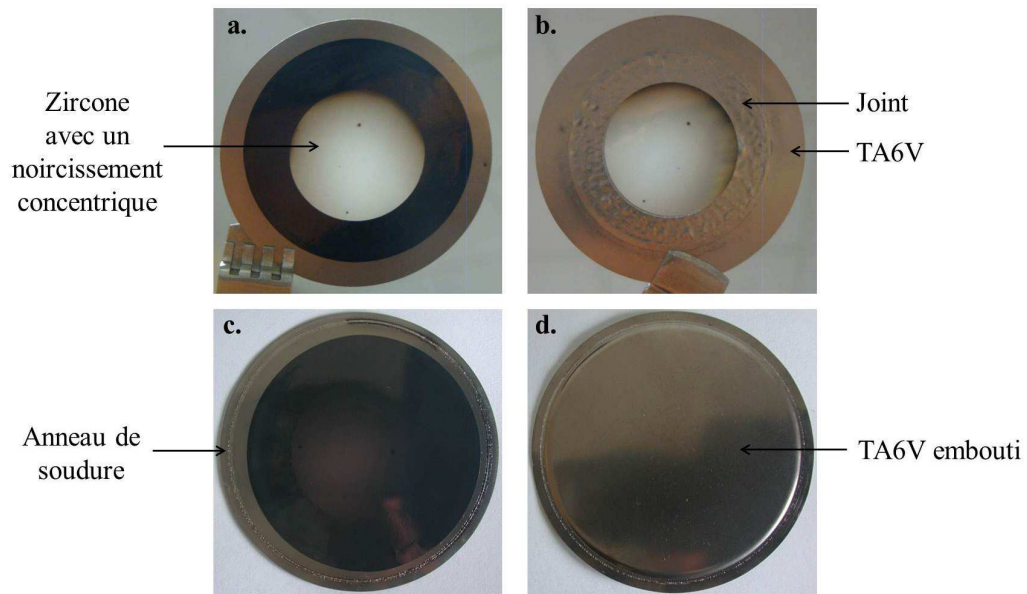


Figure 91 : (a) Recto et (b) verso d'un demi-boitier obtenu après un brasage avec un palier de 5 min à 990°C. (c) Recto et (d) verso du boitier complet obtenu après soudage laser

Une caractérisation plus poussée a été réalisée par radiographie X. Elle montre que la rugosité constatée sur le joint de brasage est due à la présence des cavités importantes (défauts de matières) au sein de la brasure (Figure 92). Des cavités similaires avaient déjà été observées sur le même type de cycle thermique (Figure 71). Dans le cas de ce boîtier, il semble que ces cavités ne soient pas traversantes, ce qui explique pourquoi une relative herméticité a pu être obtenue.

Cependant, il est évident que ce boîtier présente des faiblesses. Son herméticité et sa tenue mécanique seront dépendantes de celles des cavités.

Cette structure n'est donc pas satisfaisante, il convient d'éviter la présence des défauts de matière.

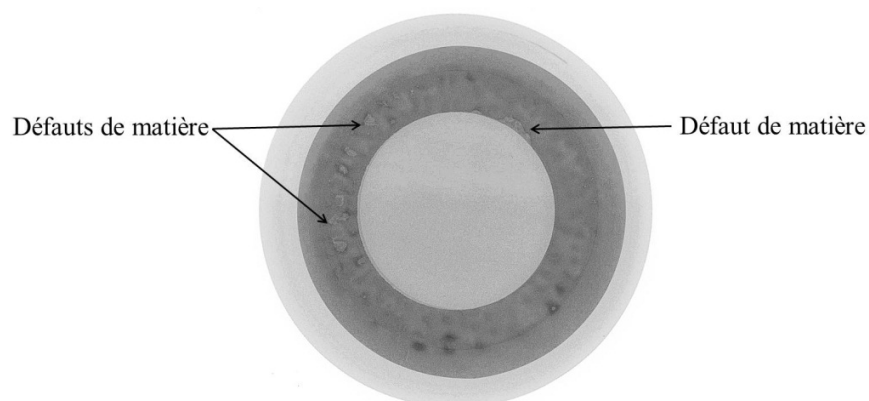


Figure 92 : Radiographie X du boîtier présenté sur la Figure 91

Contrairement aux cycles réalisés sur les empilements TA6V-Ni-TA6V dans le cadre des études en diffusion, le contact entre les matériaux ultrafins n'est peut-être parfait. Cela peut éventuellement expliquer un retard de cinétique des phénomènes de diffusion. Le passage en phase liquide est donc localisé aux seuls endroits où la diffusion solide s'est mise en place, laissant certains points avec du nickel pur. La structure ainsi obtenue comporte deux zones :

- la première avec du nickel pur, du $TiNi_3$ et du $TiNi$, qui ne présente aucune interaction avec la zircone (mauvais mouillage), il s'agit des zones avec un défaut de matière
- la seconde où la phase liquide de Ti_2Ni a pu se former et croître de manière importante, elle constitue les zones avec un excès de matière

En laissant la zone de diffusion s'homogénéiser, la formation d'une telle structure interne pourrait peut-être être évitée.

◇ **Brasage à 980°C, avec un palier de 15 min**

Suite au résultat précédent, un brasage a été réalisé avec un cycle comprenant un palier de 15 min à 980°C. A la sortie du four, la zircone a été retrouvée complètement noircie et fissurée (Figure 93 (a)). La brasure est créée mais elle a traversé l'épaisseur du TA6V, brasant celui-ci au support en alumine (Figure 93 (b)). L'accroche de l'alumine induit certainement des contraintes suffisamment importantes pour provoquer la fissuration de la zircone.

Le temps de palier de ce cycle est donc à diminuer pour contenir la diffusion de l'oxygène et éviter que le porte substrat ne soit brasé.

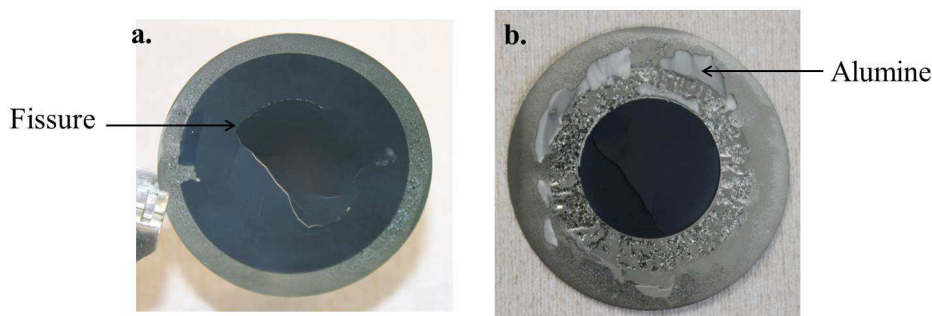


Figure 93 : Demi-boîtier obtenu après un brasage avec un palier de 15 min à 980°C

◇ **Brasage à 980°C, avec un palier de 10 min**

En réponse au cycle précédent, le palier (à 980°C) a été diminué à 10 min. Dans ce cas, la zircone s'est noircie mais elle est restée légèrement translucide au centre (Figure 94 (a)). Elle n'est pas fissurée. En revanche, là encore, une partie du joint de brasage a été brasée à la plaque de support en alumine (Figure 94 (b)).

Un test hélium a alors été effectué sur ce demi-boîtier. Lors de ce test, la mise sous vide a causé la fissuration de la zircone. L'herméticité du joint n'a donc pu être évaluée. La fissuration de la zircone a sûrement les mêmes causes que lors du brasage à 980°C, pendant 15 min (Figure 93 (a)) : des contraintes trop importantes.

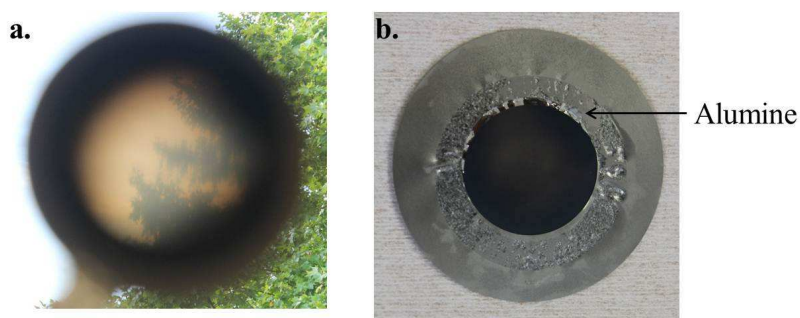


Figure 94 : Demi-boîtier obtenu après un brasage avec un palier de 10 min à 980°C

◇ **Brasage à 980°C, avec un palier de 5 min**

Un cycle de brasage a donc été réalisé à la même température mais avec un temps de palier de 5 min. La zircone est restée pratiquement blanche et même translucide (Figure 95 (a)). On peut d'ailleurs y deviner l'amorce de l'accroche de la brasure. La Figure 96 permet d'observer la structure du joint de brasage. La brasure n'est pas totale tant dans sa composition (TiNi , TiNi_3 et Ti_2Ni sont présents) que dans sa localisation (certaines zones ne comporte que du nickel pur) et des cavités sont présentes au sein de la couche en Ti_2Ni .

Ce type de cavité a d'ailleurs été observé précédemment lors les essais en diffusion sur des TA6V préalablement oxydés en surface (Figure 86). Le palier de 5 min à 980°C n'est donc pas suffisant pour homogénéiser la diffusion du nickel (et la formation des intermétalliques).

Un test d'herméticité, réalisé sans que la zircone ne fissure, confirme que le joint n'est pas hermétique.

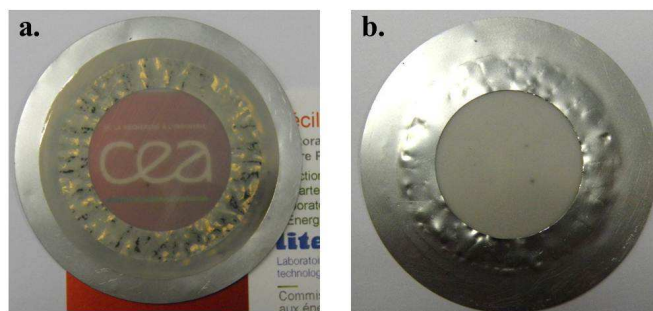


Figure 95 : Demi-boîtier obtenu après un brasage avec un palier de 5 min à 980°C

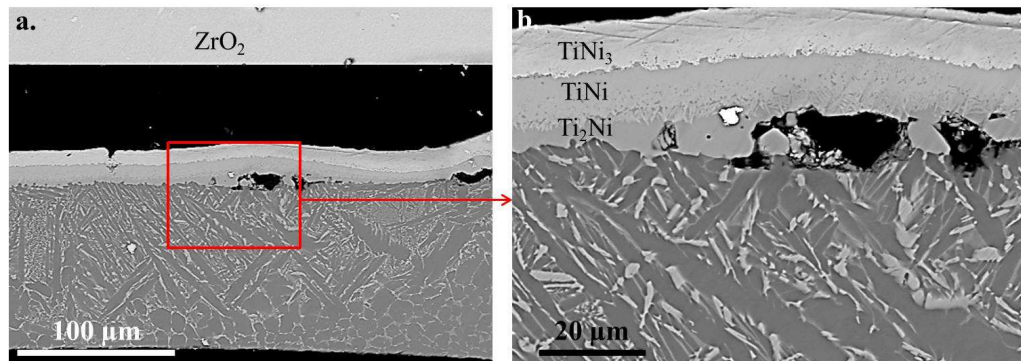


Figure 96: Observation d'une pièce brasée à 980°C pendant 5 min. (a) Il n'y a pas d'accroche entre la zircone et le joint. (b) Le joint est composé des trois intermétalliques et une cavité est présente au sein du Ti_2Ni

◇ Brasage à 970°C, avec un palier de 5 min

Comme attendu, le brasage réalisé grâce à un cycle comportant un palier de 5 min à 970°C n'est pas réussi. Les observations sont similaires à celles faites pour le brasage effectué à 980°C, pendant 5 min, les réactions étant moins avancées.

On a en effet un noircissement de la zircone à peine perceptible (Figure 97 (a)) et un joint de brasage à peine formé, seuls quelques points étant brasés.

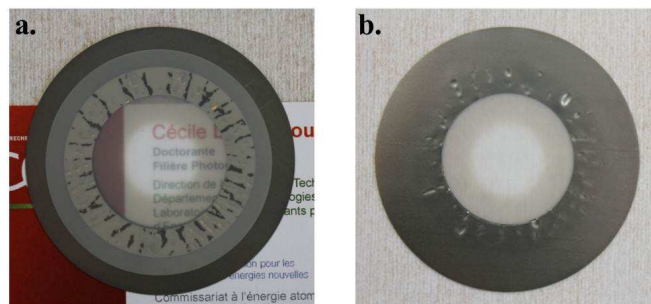


Figure 97: Demi-boîtier obtenu après un brasage avec un palier de 5 min à 970°C

◇ Brasage à 970°C, avec un palier de 10 min

L'assemblage obtenu suite à un cycle effectué avec un palier de 10 min à 970°C ne comporte pas de fissure et semble correct. Le noircissement de la zircone est relativement similaire à celui obtenu après un cycle avec un palier de 5 min à 990°C (Figure 98 (a)) mais dans le cas présent, le joint obtenu est plus lisse (Figure 98 (b)).

Grâce à un test d'herméticité un taux de fuite équivalent à $L_{air} = 6,3 \cdot 10^{-10}$ mbar.L.s⁻¹ a pu être déterminé sur ce demi-boîtier. Ce taux est du même ordre de grandeur que celui mesuré pour le boîtier obtenu après un palier de 5 min à 990°C (Figure 91).

Ce cycle a été réitéré et les mêmes résultats ont été obtenus : même noircissement et herméticité équivalente.

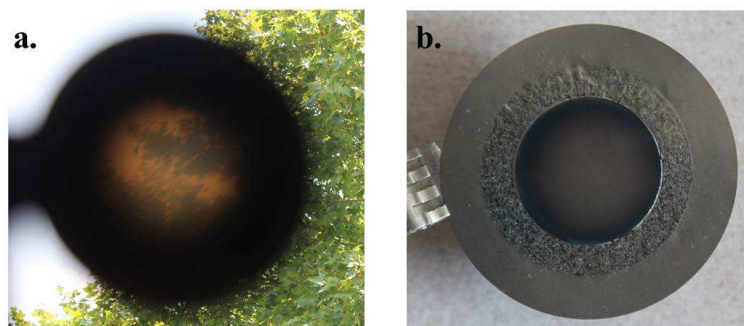


Figure 98 : Demi-boîtier obtenu après un brasage avec un palier de 10 min à 970°C

Un cycle à « basse » température ($T \leq 970^\circ\text{C}$) avec un palier d'une dizaine de minutes permet donc d'obtenir un assemblage TA6V-ZrO₂ sans fissuration de la zircone, ni formation de cavités importantes. Ce type de cycle, choisi suite à l'étude du système Ti-Ni et aux précédentes observations, est donc adapté à la géométrie et aux épaisseurs de notre système ultrafin. De plus, les demi-boîtiers ainsi obtenus conservent une certaine flexibilité comme on peut le constater sur la Figure 99.



Figure 99: Flexion d'un demi-boîtier hermétique

3.5. Conclusion du chapitre 3

Ce chapitre s'est concentré sur le développement du brasage TA6V-Ni-ZrO₂, en tenant compte des fines épaisseurs des matériaux employés.

Le TA6V est un alliage, dont la microstructure évolue avec la température et l'oxygène. Cet aspect peut avoir des conséquences sur plusieurs points. Par exemple, il a été mis en avant que la dilatation et les CET d'un échantillon de TA6V augmentaient de manière considérable à partir de 900°C ou que l'oxygène

stabilisait la phase α au détriment de la phase β (en particulier en surface d'échantillon). L'ensemble de ces caractéristiques sera à considérer lors d'un cycle de brasage.

Des observations préliminaires ont permis de mettre en évidence les différences existantes entre un système massif (généralement étudié dans la littérature) et un système ultrafin (souhaité pour notre application). L'intérêt de mettre en place un cycle de brasage approprié est donc avéré. Ce cycle doit en outre permettre de contrôler précisément la croissance des intermétalliques ainsi que de limiter la réduction de la zircone et les contraintes résiduelles.

Une étude en température a donc été menée sur le couple TA6V-Ni afin de déterminer la température de formation des intermétalliques (vers 775°C) et la croissance du Ti_2Ni . Il a été établi que cette dernière suivait une loi de croissance en diffusion que ce soit en phase solide ou en phase liquide (à partir de 970°C). Sa vitesse a été estimée à environ $10^{-11} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ en phase solide et à $9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à 990°C. Enfin, l'effet limitant de l'oxygène sur la diffusion du nickel au sein du TA6V a été illustré de manière probante. Cet effet semble perdre cependant de son intensité avec la température du cycle thermique utilisé.

L'ensemble des résultats mis en avant lors de cette étude a ensuite été utilisé pour établir un cycle de brasage approprié aux fines épaisseurs. Étant donné les faibles quantités de matières et l'importance des surfaces dans ce système atypique, il a été choisi de travailler à des températures inférieures à 990°C, en variant la durée du temps de palier. De cette manière, deux demi-boîtiers hermétiques ont été réalisés avec des taux de fuite mesurés de l'ordre de $10^{-10} \text{ mbar.L.s}^{-1}$. Les résultats obtenus à basse température (970°C) semblent particulièrement prometteurs.

Des essais complémentaires pourraient être réalisés à 960°C en ayant recours à des temps de palier plus importants. L'utilisation de feuillards de TiNi aux bonnes dimensions pourrait être étudiée, comme une solution alternative à l'apport initial en nickel pur.

Enfin, la réalisation de tests mécaniques (avec des instruments appropriés) permettrait d'évaluer la force du joint et la tenue globale du demi-boîtier.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont permis de valider l'utilisation de feuilles ultrafines de zirconne yttrée comme paroi d'un boîtier implantable et de mettre au point une méthode aidant à la détermination du cycle thermique idéal à utiliser lors d'un procédé de brasage.

Les feuilles de zirconne, un matériau envisageable pour l'implantable

Le vieillissement hydrothermal est un phénomène connu concernant la zirconne yttrée (3Y-TZP). Il est important de l'évaluer car il détériore les propriétés mécaniques des échantillons de zirconne. Son étude réalisée sur les feuilles de zirconne ENrG vient compléter les données de la littérature. Le profil de transformation (q-m) a pu être déterminé grâce à l'utilisation conjointe de plusieurs techniques d'analyse. Le vieillissement peut être assimilé à une fonction en marche, avec une fraction monoclinique de l'ordre de $0,74 \pm 0,06$ dans la zone vieillie, formant une couche continue et parallèle à la surface, et de 0,02 dans la zone non vieillie. La propagation de l'interface entre ces deux zones est proportionnelle au temps (passé en autoclave) et la vitesse est estimée à $0,052 - 0,061 \mu\text{m.h}^{-1}$. Bien que l'ensemble de la littérature ne soit pas unanime sur le profil du vieillissement au sein de la zirconne, ces résultats sont en accord avec de récents travaux [81].

La caractérisation d'échantillons de zirconne vieillis entre 0 et 100 h a permis d'évaluer les microdéformations présentes au sein des grains quadratiques ($\epsilon_{\text{Gauss}} \approx 2,0 \cdot 10^{-3}$) ou au sein des grains monocliniques ($\epsilon_{\text{Gauss}} \approx 10,8 \cdot 10^{-3}$). On a également pu constater que celles-ci n'évoluaient pas avec le temps de vieillissement en autoclave ($\epsilon_{\text{Gauss}} (15 \text{ h}) \approx \epsilon_{\text{Gauss}} (0 \text{ h})$). Le fort écart observé entre les deux types de grains n'est donc que la conséquence de la transformation (q-m).

Le vieillissement des feuilles ENrG se caractérise donc par la formation d'une couche à partir de la surface, ayant une fraction monoclinique élevée ($\sim 0,74$), une épaisseur croissante ($\sim 5 \mu\text{m}$ après 100 h en autoclave), des microfissures et un état de microdéformation important au sein des grains monocliniques. Le volume non vieilli présente quant à lui une microstructure identique à l'initiale : une fraction monoclinique minoritaire, peu ou pas de microfissures et un état de microdéformation au sein des grains quadratiques qui est significatif mais bien moindre que celui calculé au sein des grains monocliniques.

L'augmentation de la phase monoclinique a été évaluée à environ 21% après 15 h en autoclave, alors que la norme ISO13356 impose une variation $\Delta X_m < 25\%$ après 5 h en autoclave. Si la mise en contrainte des feuilles lors du passage en autoclave modifie légèrement ce résultat ($\Delta X_m \approx 24\%$ après 15 h sur les parties en traction ou en compression), leur vieillissement est toujours largement en-deçà des limites imposées.

Conclusion générale et perspectives

La rugosité relativement importante des feuilles ENrG ($R_a \approx 27 \text{ nm}$) n'est pas un frein dans l'utilisation de celle-ci pour la réalisation d'un boîtier implantable, car elles ne seront pas soumises à des frottements importants et réguliers comme c'est le cas en orthopédie.

L'évaluation du vieillissement hydrothermal des feuilles de zircone ENrG est donc encourageante pour l'emploi de ces dernières dans une application biomédicale.

Afin de contenir cette dégradation inéluctable, trois types de couches barrières (Al_2O_3 par ALD, SiO_2 par PECVD et ZnO par pulvérisation) ont été déposés sur les feuilles de zircone et leur effet sur le vieillissement a été analysé. Seuls les deux derniers semblent diminuer la transformation (q-m) après 5 h ($X_m = 2,4\%$ et $2,9\%$ respectivement contre $8,7\%$ pour les échantillons nus) en autoclave mais cet effet n'est plus valable après 50 h de vieillissement.

D'après de précédentes études, l'augmentation des lacunes d'oxygène au sein d'une zircone 3Y-TPZ stabiliserait la phase quadratique, voire la phase cubique. Lors du brasage avec du titane (ou du TA6V), des atomes d'oxygène diffusent de la zircone vers le titane, rendant celle-ci sous-stœchiométrique. L'effet des lacunes d'oxygène sur le vieillissement de ces zircons est donc un point qui peut se révéler important pour la tenue dans le temps du boîtier. Les zircons rendues sous-stœchiométriques avec et sans dépôt d'oxydes de titane présentent un vieillissement du même ordre de grandeur après 5 h en autoclave mais avec une dispersion plus importante que sur les échantillons classiques. En revanche, après 15 h, le vieillissement est plus marqué (entre 30 et 45% contre environ 21% classiquement). Ces résultats ont plusieurs origines qu'il est difficile de décorréliser. L'état sous-stœchiométrique des échantillons est certain, bien qu'il soit plus ou moins prononcé selon les cycles thermiques imposés. Le rôle des contraintes (dus à la croissance des oxydes de titane observés en surface des échantillons) s'ajoute certainement à celui des lacunes d'oxygène. Enfin, une éventuelle diffusion d'atomes de titane au sein de la zircone ne peut être complètement exclue.

Le vieillissement de zircons ayant un nombre important de lacunes d'oxygène grâce à l'utilisation de stabilisants n'est donc pas similaire à celui de zircons rendues sous-stœchiométriques par diffusion d'atomes d'oxygène vers des feuilles de TA6V.

Le dernier point de notre étude sur les feuilles de zircone ENrG concerne leurs propriétés optiques. Ces feuilles grâce à leur faible épaisseur ($40 \text{ }\mu\text{m}$) sont en effet relativement transparentes aux rayonnements du proche infra-rouge ($T \approx 72\%$ à 850 nm), que ce soit à l'état initial ou après vieillissement. Cette caractéristique permet de confirmer la possibilité de recharger des micro-batteries grâce à des modules photovoltaïques utilisant ce type de rayonnement.

Ce taux de transmission peut être modifié par différents paramètres. Il a par exemple été légèrement amélioré grâce au dépôt de ZnO ($T \approx 75\%$), mais il a été fortement dégradé après le noircissement des échantillons sous-stœchiométriques ($T \approx 21\%$). Dans ce second cas, le taux de transmission n'est plus suffisant pour espérer l'emploi de modules photovoltaïques. Les températures utilisées pendant le brasage devront donc être choisies afin de contenir la diffusion d'oxygène au niveau du joint de brasage et non sur

Conclusion générale et perspectives

l'ensemble de la feuille de zircon. Cependant, si le brasage TA6V-ZrO₂ n'est pas possible à basses températures, la batterie pourra tout de même être rechargée par induction.

L'ensemble des résultats concernant les feuilles de zircon ENrG confirme l'intérêt qu'il y a à utiliser un tel matériau pour l'élaboration d'un boîtier implantable, avec toutefois une réserve concernant les feuilles brasées au TA6V. Des études complémentaires sur ce point devraient permettre d'affiner la compréhension du rôle des lacunes d'oxygène sur le vieillissement mais également sur l'évolution des propriétés mécaniques (ténacité ou tenue en flexion). En effet, l'éventuelle dégradation de ces propriétés rendrait inutilisable toute feuille de zircon noircie après brasage.

Afin de développer des alternatives aux feuilles de zircon (et aux conséquences de leur vieillissement hydrothermal), les propriétés de différentes céramiques pourront être étudiées. En orthopédie, des céramiques comme la Ce-ZrO₂ ou les composites ZrO₂ - Al₂O₃ sont par exemple considérées. Une attention particulière devra être portée sur certaines propriétés telles que la ténacité, la tenue en flexion, le CET ou encore le taux de transmission dans le PIR.

Enfin, l'utilisation de couches barrières peut suffire à limiter suffisamment le vieillissement des feuilles de zircon pour supposer un usage de plusieurs dizaines d'années *in vivo*. Ces dépôts doivent constituer une barrière efficace à l'eau, ne pas délaminer *in vivo*, et éventuellement ne pas diminuer les propriétés optiques. Mais il faut pour étudier cela concevoir des méthodes de vieillissement qui reflètent la réalité.

Etude du brasage TA6V-Ni-ZrO₂ avec formation *in situ* de la brasure

La réalisation du boîtier ultrafin imaginé pour la neurostimulation nous a amenés à travailler sur le brasage TA6V – ZrO₂, avec comme contraintes l'obtention d'une brasure biocompatible et l'utilisation de fines épaisseurs pour l'ensemble des matériaux. Il a été choisi de réaliser un joint de brasage en Ti₂Ni, formé *in situ*, à partir de feuillards de nickel pur (5 ou 12,5 µm).

Cependant, ce système est le lieu de nombreux phénomènes tels que la diffusion solide, la formation et la croissance simultanée de trois intermétalliques (TiNi₃, TiNi et Ti₂Ni), le passage en phase liquide du Ti₂Ni et son impact sur la vitesse de croissance, la diffusion de l'oxygène de la zircon vers le TA6V, et les contraintes résiduelles dues aux différences de CET des matériaux utilisés.

La réalisation d'un tel brasage est difficile, c'est pourquoi l'étude du système doit être faite avec méthode en essayant de décorréler l'ensemble des phénomènes.

Une évaluation précise des phénomènes physiques pouvant avoir lieu au sein du système a tout d'abord été réalisée en se basant sur la littérature. Différents moyens ont ensuite été mis en place sur des échantillons massifs pour tenter de comprendre et si possible de quantifier ces phénomènes. Ainsi la succession des événements ayant lieu en fonction de la température du cycle a été mieux appréhendée, ce qui a facilité la mise en place du processus de brasage sur les matériaux fins.

Conclusion générale et perspectives

L'importante augmentation du CET du TA6V avec la température a été mise en avant grâce à l'utilisation de la dilatométrie. Aux températures classiquement atteintes lors d'un brasage TA6V-ZrO₂, les deux matériaux présentent donc des CET très différents, ce qui peut engendrer de fortes contraintes résiduelles.

L'étude de la déformation d'un empilement TA6V-Ni-TA6V a permis de montrer que la diffusion du nickel au sein du TA6V était significative à partir de 700°C. Cependant, ce n'est qu'à partir d'environ 775°C qu'elle semble suffisante pour autoriser la formation des intermétalliques et en particulier du Ti₂Ni.

Entre 775 et environ 970°C, la croissance des trois intermétalliques est simultanée et dépend de la diffusion solide du nickel. Ces croissances sont relativement lentes, principalement pour le Ti₂Ni pour lequel la constante de pénétration est de l'ordre de 10^{-11} cm².s⁻¹.

A partir de 970°C, la phase liquide de Ti₂Ni commence à apparaître. Cela impacte sa croissance, en particulier à partir de 990°C, où elle est fortement accélérée, au détriment des autres intermétalliques. En effet, ces derniers conservent une épaisseur d'environ 6 µm en fin de cycle, quelle que soit la durée ou la température du cycle (avec $T > 990^\circ\text{C}$) alors que celle du Ti₂Ni est d'environ 1,4 mm après un cycle ayant un palier de 2 h à 990°C.

Lors du calcul de la cinétique de croissance du Ti₂Ni à ces températures, on a été amené à supposer que les intermétalliques TiNi et TiNi₃ étaient consommés par le Ti₂Ni liquide et qu'ils se formaient une nouvelle fois par diffusion solide lors du refroidissement. Suite à cette hypothèse, il a pu être montré que le facteur limitant la croissance du Ti₂Ni liquide était la vitesse de diffusion au sein de la solution solide β -Ti_(Ni). Si les sources de nickel et de titane sont supposées infinies, la croissance du Ti₂Ni suit donc une loi parabolique avec une constante de pénétration de l'ordre de $9 \cdot 10^{-7}$ cm².s⁻¹ (à 990°C).

La diffusion du nickel permet donc la création de la brasure de manière *in situ* au cours du brasage.

L'application directe de ces cinétiques à notre système ultrafin est difficile. En effet, les quantités de matière ne sont plus infinies mais finies, voire même faibles (l'épaisseur initiale du nickel étant de 5 ou 12 µm) et la consommation totale du TA6V n'est pas souhaitable. Cette caractéristique donne un rôle exacerbé à la cinétique et à l'inertie des fours utilisés. Cependant, l'étude du système Ti-Ni a permis d'évaluer certaines températures (début de formation des intermétalliques et formation de la phase liquide de Ti₂Ni), et de constater la rapidité de la croissance du Ti₂Ni en phase liquide. Il a également été établi que la température maximale atteinte ne devait pas être trop haute afin de limiter la réduction de la zircone, l'expansion du Ti₂Ni en phase liquide et la différence de CET entre zircone et TA6V.

Des cycles de brasage ont ainsi pu être envisagés à des températures proches de 980°C (température à laquelle le noircissement de la zircone est contenu au niveau du joint de brasage). Des demi-boîtiers hermétiques ont été obtenus après deux types de cycle thermique, avec des paliers à 990°C (5 min) et

Conclusion générale et perspectives

970°C (10 min). Dans le premier cas, la présence de cavités au sein du joint de brasage pourrait compromettre la tenue mécanique à l'usage, malgré un taux de fuite de $L_{\text{air}} = 2,1 \cdot 10^{-10}$ mbar.L.s⁻¹. Dans le second cas, la phase de Ti₂Ni liquide a pu se former et s'homogénéiser correctement grâce à un temps de palier suffisamment long. La réussite de ce brasage est notamment évaluée par le taux de fuite mesuré : $L_{\text{air}} = 6,3 \cdot 10^{-10}$ mbar.L.s⁻¹.

Même si la réussite de brasures sur des échantillons surfaciques de faibles épaisseurs est très délicate, cette étude peut être utilisée pour la réalisation d'une grande variabilité de pièces. En effet, l'assemblage entre le titane (ou TA6V) et la zircone intéresse de nombreux domaines, à commencer par le biomédical.

Des travaux complémentaires sont toutefois nécessaires pour confirmer le mécanisme de la croissance des phases supposé dans ce manuscrit. Des essais interrompus permettant de figer la microstructure à partir de 990°C pourraient par exemple être utilisés afin de constater la présence ou l'absence du TiNi et du TiNi₃ lorsque le Ti₂Ni est en phase liquide.

Concernant la réalisation de demi-boîtiers ultrafins, des tests mécaniques appropriés aux dimensions du système sont indispensables pour évaluer les propriétés du joint de brasage et éventuellement affiner les paramètres du cycle.

Il serait également intéressant d'envisager une technique permettant de braser l'empilement tout en imposant un rayon de courbure. Cela permettrait d'obtenir un boîtier ajusté à la géométrie du crâne des patients.

Perspectives à envisager pour la réalisation d'un boîtier ultrafin utilisable dans l'implantable

Ce manuscrit a retracé les premières études qui ont été réalisées autour d'un projet ambitieux : concevoir un nouveau boîtier pour la stimulation cérébrale profonde en utilisant une géométrie et des matériaux différents de ceux habituellement employés.

Le travail mené a pu confirmer l'intérêt des feuilles de zircone et d'un brasage à base de nickel pour l'élaboration de demi-boîtiers, sous certaines réserves techniques. A celles déjà citées, il convient d'en ajouter d'autres qui sont relatives à l'ensemble du boîtier.

Un tel boîtier n'est utilisable en neurostimulation que s'il possède des passages hermétiques et conducteurs entre sa partie interne (comportant l'énergie et l'électronique) et sa partie externe (en particulier avec les électrodes implantées dans les zones cibles). Une voie d'étude pour obtenir ces passages, tout en conservant la fine épaisseur de la zircone, consiste à envisager, par exemple, un cofrittage zircone-platine. Mais d'autres solutions peuvent certainement être envisagées.

Conclusion générale et perspectives

Tout dispositif implantable est soumis à des normes strictes, que ce soit par rapport aux propriétés mécaniques ou de biocompatibilité. Celles-ci sont donc à évaluer avec soin avant tout développement ultérieur. On peut notamment s'interroger sur le vieillissement de la zircone soumise aux contraintes du brasage.

La réalisation d'un tel projet demande de nombreux moyens techniques, des compétences variées et surtout elle s'inscrit dans le temps. En effet, atteindre les objectifs (en particulier mécaniques) stipulés par le cahier des charges et les normes est souvent difficile, mais c'est surtout les autorisations pour passer les tests de biocompatibilité *in vitro* puis sur l'animal et enfin sur l'homme qui requièrent beaucoup de patience.

Partie Expérimentale

A. Traitements thermiques

Les cycles de brasage, de diffusion, de gouttes posées, de traitement thermique sur des échantillons de TA6V ou de zircone ont été réalisés sous vide secondaire ($P < 10^{-5}$ mbar) dans trois fours différents. Dans chacun, le vide est cassé à l'argon. Les principales caractéristiques sont listées au Tableau 25.

Tableau 25: Caractéristiques des trois fours utilisés

	Four 1	Four 2	Four 3
Fabricant	Degussa	Degussa	La Physique Appliquée
Enceinte	Graphite	Graphite	Sole et écrans thermiques en molybdène
Isolation	Fibres de graphite	Graphite	Enceinte externe inox
Résistor	Graphite	Graphite	Tungstène
Dimensions	D=170 mm	D=480 mm	D=120 mm
	H=300 mm	H=900 mm	H=190 mm
Température max	1800°C	1800°C	2000°C
Caractéristique	-	Inertie au refroidissement	Avec hublot en quartz

Les supports utilisés étaient généralement des plaques d'alumine. Certains brasages d'anneaux fins ont été réalisés avec un support en graphite (Figure 100). Cette technique a été abandonnée car elle ne présentait pas d'avantage particulier.

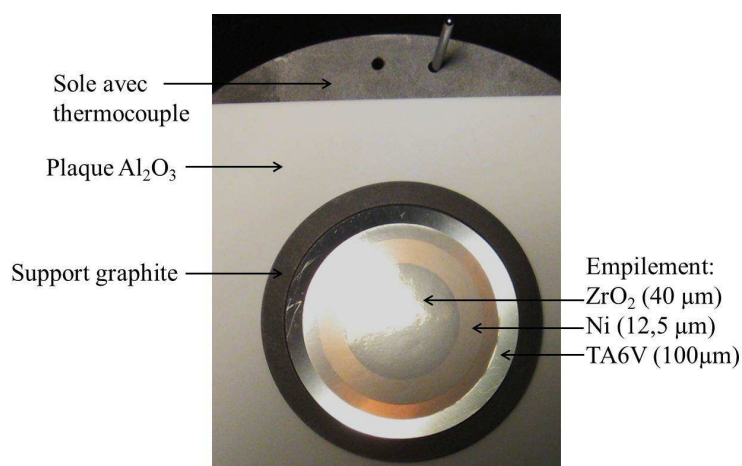


Figure 100: Exemple de mise en place au sein du four 1 avant cycle thermique

Une rampe de chauffe de $3^{\circ}\text{C.mn}^{-1}$ a classiquement été utilisée. Le refroidissement était quant à lui naturel. Un exemple de cycle est reporté Figure 101.

Un ciment Nicrobraz (Wall Colmonoy, Royaume Uni) à base d'eau a été utilisé afin d'aider à la préparation de gouttes posées. Quelques grammes de poudre du matériau à faire fondre forment une pâte grâce au ciment et peuvent ainsi être disposés aisément sur un substrat dans le four sans s'éparpillés lors de la mise sous vide.

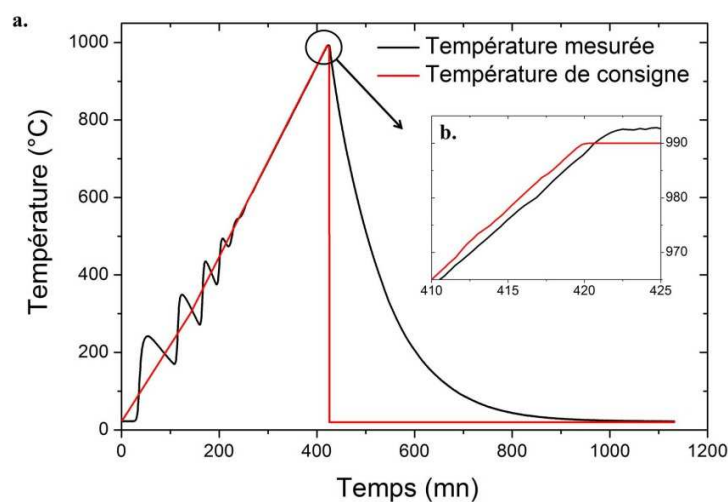


Figure 101: Exemple d'un cycle thermique réalisé dans le four 1 avec un palier de 5 min à 990°C. (a) vue globale et (b) zoom sur le palier.

B. Diffraction de rayons X (DRX)

◇ Utilisation classique

La structure cristalline des matériaux a été étudiée par diffraction de rayons X (DRX). Cette méthode de caractérisation utilise la loi de Bragg afin de déterminer les phases présentes dans les échantillons :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$$

Avec θ l'angle d'incidence des rayons X diffractés par les plans cristallins, λ leur longueur d'onde, d la distance interplanaire et n l'ordre.

Les plans cristallins présents dans une phase sont représentatifs de cette phase, notamment grâce à leur espacement spécifique (d). Les pics obtenus par diffraction étant intrinsèquement liés aux plans cristallins, un diffractogramme permet, en général, de connaître la composition d'un échantillon.

Nos mesures ont été réalisées sur des échantillons de zircone, de TA6V ou sur des brasures. Deux goniomètres Bruker ont été utilisés : le D8 Advance pour des mesures classiques en mode θ - 2θ et le D5000 pour des mesures en incidence rasante, qui permettent d'analyser une zone plus fine proche de la surface. Le principe de fonctionnement est schématisé Figure 102.

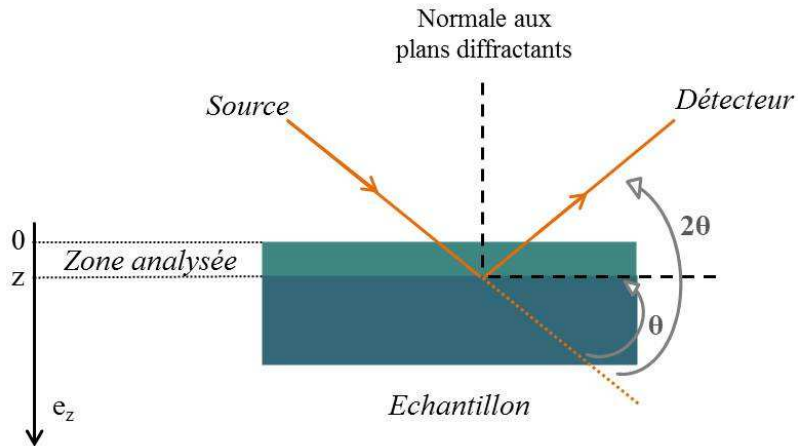


Figure 102: Schéma de mesure par DRX

Concernant la caractérisation de la zircone, la fraction de phase monoclinique est classiquement évaluée par l'équation de Garvie et Nicholson [164]:

$$X_m = \frac{I_m^{(-111)} + I_m^{(111)}}{I_m^{(-111)} + I_m^{(111)} + I_q^{(101)}}$$

Avec $I_m^{(-111)}$, $I_m^{(111)}$ and $I_q^{(101)}$ les intensités respectives des deux pics principaux de la phase monoclinique (m), d'indices de Miller (-111) et (111) et du pic principal de la phase quadratique (q)

d'indices de Miller (101), visibles sur le diffractogramme d'une zircone vieillie 15 h en autoclave (Figure 103).

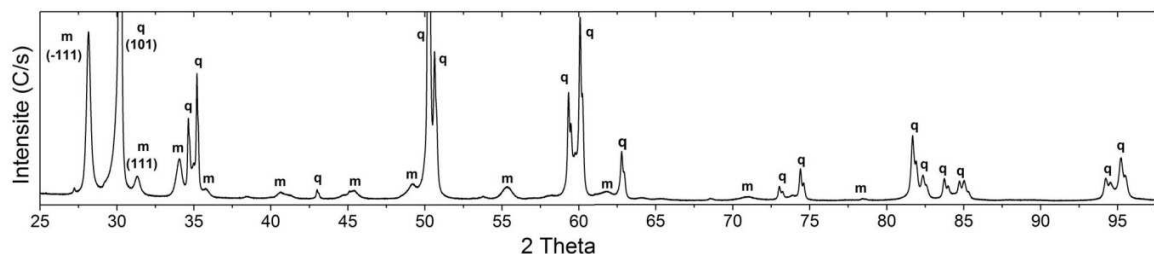


Figure 103: Diffractogramme d'une zircone vieillie 15 h, les pics monocliniques et quadratiques sont respectivement désignés par les lettres m et q

L'analyse des pics est faite grâce au logiciel Topas P2-1. Les pics obtenus expérimentalement sur un large spectre (comme Figure 103) sont approximés par fonction de type Voigt (combinaison linéaire de fonctions gaussienne et lorentzienne). Plusieurs paramètres peuvent ainsi être extraits des diffractogrammes : la largeur à mi-hauteur (FWHM pour *Full Width at Half Maximum*) des pics, les paramètres de maille des phases ou encore l'état des micro-contraintes au sein de l'échantillon. Ces calculs ont été réalisés sur les échantillons de zircone afin de suivre l'impact du vieillissement sur la microstructure.

◇ **DRX à incidence rasante**

L'utilisation de la DRX rasante permet de mieux caractériser la surface de l'échantillon. Les angles d'incidence du faisceau de rayons X sont dans ce cas suffisamment faibles pour n'investiguer qu'une faible épaisseur du matériau. Dans notre étude, les angles utilisés sont compris entre 1° et 10° . Les profondeurs de pénétration correspondantes ont été calculées par le logiciel AbsorbX pour une contribution du faisceau de diffraction $S=90\%$, elles sont reportées au Tableau 26.

Les résultats bruts ne donnent qu'une information qualitative. Par exemple, dans le cas de la zircone, on obtient X_m grâce au signal diffracté entre la surface de l'échantillon ($z = 0$) et la profondeur considérée (z), sans tenir compte de l'absorption du signal ou de l'intensité incidente. La fraction monoclinique exacte à la profondeur z est notée $f_m(z)$. Elle peut être obtenue grâce à une fonction d'approximation de X_m et une transformée inverse de Laplace de cette fonction. Ce travail a été réalisé en collaboration avec L. Gremillard en s'appuyant sur ces travaux antérieurs [34]. Cela a permis de mieux quantifier le profil de transformation.

Tableau 26: Correspondance entre l'angle de DRX rasante et la profondeur de pénétration des rayons. Calculs effectués en prenant en compte 90% du faisceau initial pour des échantillons de $Ti_{0,87}Al_{0,12}V_{0,01}$ avec $d=4,4 \text{ g.cm}^{-3}$ et $(ZrO_2)_{0,97}(Y_2O_3)_{0,03}$ avec $d=6.05 \text{ g.cm}^{-3}$

Degrés (°)	Profondeur de pénétration (μm)	
	TA6V	ZrO ₂
1°	0,48	0,64
2°	0,94	1,26
3°	1,38	1,85
4°	1,81	2,41
5°	2,21	2,96
6°	2,60	3,47
7°	2,97	3,97
8°	3,32	4,44
9°	3,65	4,89
10°	3,97	5,31

◇ Calcul des contraintes

L'analyse des diffractogrammes peut renseigner sur les macro- et les micro-contraintes présentes dans un matériau, grâce respectivement à la position et à la largeur de pics.

Des macro-contraintes peuvent apparaître au sein d'un dépôt lorsque celui-ci possède des paramètres de maille et/ou un CET différents de ceux du substrat. Le dépôt est alors globalement en traction (schéma Figure 104) ou en compression. Dans le cas d'un état de traction, les plans parallèles à la surface se resserrent par effet Poisson ($d < d_0$). Or ce sont ces plans qui sont détectés en mode θ - 2θ , et cette déformation est liée à 2θ par la relation (obtenue en dérivant la loi de Bragg) :

$$\Delta 2\theta = \frac{-\Delta d}{d} \cdot 2 \tan(\theta)$$

Dans le cas d'un état de traction ($d < d_0$), on a donc $2\theta > 2\theta_0$, ou en d'autres termes, on observe un déplacement vers les grands angles de l'ensemble des pics diffractés. C'est le contraire dans un état globalement en compression. La quantification de ce déplacement permet d'évaluer l'état de (macro)déformations.



Figure 104: Schéma de macro-contraintes (en traction) au sein d'un dépôt

Le matériau peut avoir un niveau global de contraintes nul et cependant, localement des grains (ou des parties de grains) peuvent présenter des états de contraintes différents. Ces micro-contraintes (en traction et en compression) peuvent concerner seulement certaines familles de plans et leur distribution est variable selon l'échantillon. Les distances interplanaires (d), qui résultent de ces microdéformations, sont donc différentes de grain à grain. Cela impacte le diffractogramme en élargissant les pics, d'autant plus si ceux-ci sont vers les grands angles (voir formule ci-dessous).

La largeur à mi-hauteur des pics (FWHM) dépend de l'instrument (composante $FWHM_i$ mesurée grâce à un étalon) et de la microstructure ($FWHM_c$). Ce second terme dépend de deux composantes : la première donne une information sur la taille des cristallites (D), via la loi de Scherrer et la seconde sur les microdéformations (ε) de l'échantillon.

Dans le cas d'une modélisation par une fonction de Lorentz, FWHM est la somme de ces termes (comme précisé dans la formule ci-dessous). Dans le cas d'une modélisation par une gaussienne, FWHM est la somme des carrés de ces mêmes termes. En général, une combinaison de ces deux types de fonctions est utilisée.

$$FWHM = \frac{K \cdot \lambda}{\cos(\theta) \cdot D} + 2 \cdot \varepsilon \cdot \tan(\theta) + FWHM_i$$

Avec K la constante de Scherrer qui dépend de la géométrie des cristallites, λ la longueur d'onde des rayons X, 2θ l'angle de diffraction, D la taille moyenne de grain, ε la valeur moyenne des microdéformations.

La comparaison entre les FWHM mesurées sur le diffractogramme et les $FWHM_i$ connues permet de remonter à l'état moyen des microdéformations grâce à la connaissance de la taille des cristallites et à un travail d'approximation.

C. Dilatométrie

L'ensemble des mesures a été réalisé dans le dilatomètre Setaram DHT 2040K (France), schématisé Figure 105. Cet appareil comprend une enceinte dans laquelle se trouvent un thermocouple et une canne en alumine. Celle-ci comporte deux palpeurs en alumine : Le premier (A) permet de mesurer le déplacement de l'échantillon qui se trouve à son extrémité, entre deux plaquettes en alumine (support de protection). Le second (B) permet de mesurer la dilatation de l'appareil de mesure (palpeur et plaquettes) et ainsi par soustraction, de connaître la dilatation de l'échantillon seul. Ces palpeurs exercent une charge de 10 g environ. Les échantillons utilisés doivent être relativement épais (de l'ordre du millimètre), car l'appareil ne permet pas de travailler sur des matériaux ultra-fins (10 ou 100 μm).

Les échantillons de TA6V et de nickel sont les mêmes que ceux employés pour les études de diffusion et ont une épaisseur comprise entre 3,6 et 3,9 mm pour le TA6V et d'environ 0,8 mm pour le nickel, selon la quantité de matière enlevée lors de la préparation. Des échantillons de zircone de 4,7 mm d'épaisseur ont également été utilisés ainsi que des échantillons plus fins en nickel, de l'ordre de 0,3 mm.

Cet appareil permet usuellement de mesurer la dilatation d'un matériau au cours d'un cycle thermique et d'en extraire les CET sur différentes plages de températures. Une comparaison entre les données de la littérature et les mesures effectuées sur des échantillons massifs est ainsi possible.

Un usage détourné a également permis de mettre en avant les interactions au sein l'un empilement TA6V/Ni/TA6V au cours d'un cycle thermique. La méthode utilisée est décrite dans la partie 3.3.1.1. Afin d'être au plus proche des conditions de brasage, l'étude a été réalisée généralement sous vide secondaire (10^{-5} mbar). Les rampes de montée et descente en température étaient de $\pm 2^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

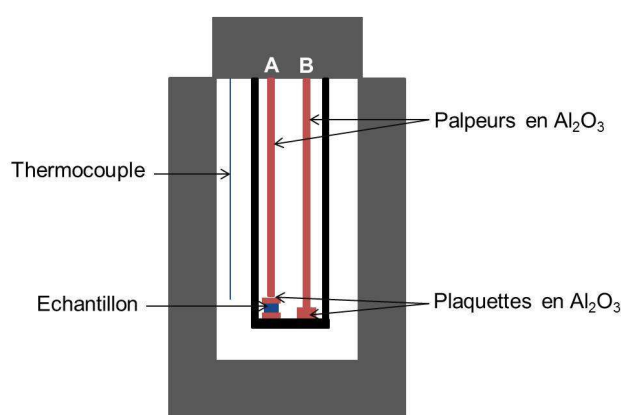


Figure 105: Schéma d'un dilatomètre permettant de mesurer l'expansion d'un échantillon (matériau pur ou empilement) en fonction de la température. La dilatation du palpeur et des plaquettes en Al_2O_3 est mesurée en B et permet d'obtenir une référence. Cette référence est ensuite soustraite à la mesure réalisée en A afin d'obtenir la dilatation de l'échantillon seul.

D. Microscopie

◇ Microscopie à Force Atomique (AFM)

Des mesures AFM ont été réalisées sur l'équipement Brücker® Innova en mode *tapping*. Une pointe montée sur un levier parcourt la surface et est asservie à une amplitude de consigne grâce à un laser et une photodiode. Ainsi les variations de hauteur de la pointe permettent de connaître la topographie de la surface. Pour des scans de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ une fréquence de 0,1 Hz est choisie. Les données sont traitées par le logiciel WSxM (Nanotec Electronica).

◇ Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été un des moyens d'analyse de la morphologie des échantillons de zircone et des brasures (en surface ou en coupe). Les caractérisations MEB ont été réalisées sur l'appareil Zeiss FEG LEO – 1530 VP pour la zircone (avec une tension d'accélération de 5 kV, généralement) et sur le MEB Philips XL30 pour les brasures (avec une tension d'accélération de 20 kV, généralement). Le principe de fonctionnement est présenté Figure 106.

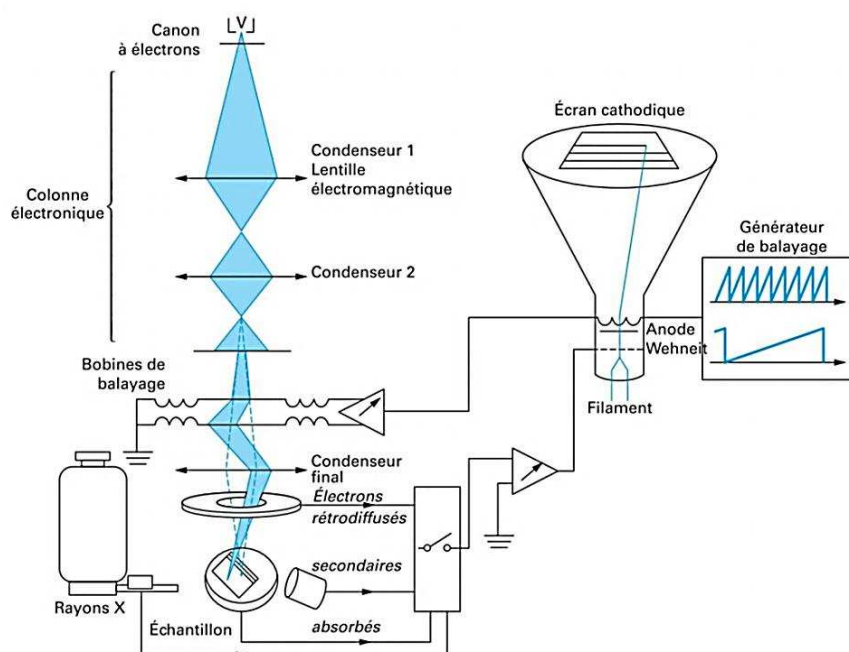


Figure 106: Principe de fonctionnement d'un MEB [165]

La microscopie électronique à balayage permet d'observer la topographie des surfaces. Un très fin faisceau d'électrons primaires balaye l'échantillon (avec une énergie cinétique de l'ordre de 30 keV) et ainsi par collision, des électrons (secondaires) sont arrachés de la surface et permettent de former une image point par point. Cela permet d'obtenir des images tridimensionnelles avec une résolution pouvant atteindre quelques nanomètres et une très grande profondeur de champ [165].

D'autres interactions avec les électrons primaires sont également utilisées comme l'émergence d'électrons rétrodiffusés, l'absorption d'électrons primaires avec l'échantillon ou l'émission de photons X. L'analyse de ces derniers permet d'établir des cartographies et de connaître la composition chimique de l'échantillon étudié. En effet, lors de l'interaction inélastique d'un électron primaire avec un électron de niveau de cœur, un atome peut être ionisé. Un électron d'une autre couche (et d'énergie supérieure) vient combler la couche laissée vacante, ce qui cause l'émission d'un photon X dont l'énergie est égale à la différence entre les deux couches. Ces énergies dépendent des éléments chimiques. L'analyse dispersive en énergie des rayons X (EDX) permet d'identifier les éléments et de déterminer la composition chimique de l'échantillon. Les logiciels utilisés pour traiter ces données sont : Esprit 1.9.4, Brücker dans le cas des observations réalisées au MEB FEG LEO et Inca, Oxford Instruments pour celles réalisées au MEB XL30.

Pour ces observations, la préparation des échantillons est importante. Les échantillons de zircone ont été en général observés en surface et en coupe après un simple clivage. Cependant quelques observations ont été réalisées sur des échantillons clivés puis enrobés dans de la résine EpoFix (Struers®) et enfin polis finement (jusqu'à la silice colloïdale 0,04 μm OP-S, Struers® sur feutre OP-Chem). Un dépôt de quelques nanomètres de platine est nécessaire afin d'évacuer les charges de la surface observée.

Les brasures ont quant à elles toujours été observées après enrobage et polissage. Afin de révéler leur microstructure, certains échantillons de TA6V ont été attaqués chimiquement (par une solution contenant 10 % de Polinox TB 100 SK – Poligrat, 20 % de H_2O_2 et 70 % de H_2O).

◇ Microscopie Electronique à Transmission

La microscopie électronique à transmission (MET) se réalise sur des échantillons très fins (d'épaisseur inférieure à 200 nm). Ces derniers ont le plus souvent été affinés par sonde ionique focalisée (FIB pour *Focused ion beam*). Dans notre cas, la préparation des lames minces (environ 100 nm d'épaisseur) a été réalisée par un faisceau d'ions gallium. L'échantillon est ensuite fixé sur un porte-échantillon (Figure 107) Aucune métallisation additionnelle n'est nécessaire (même sur des matériaux non conducteurs) vue la finesse des échantillons.

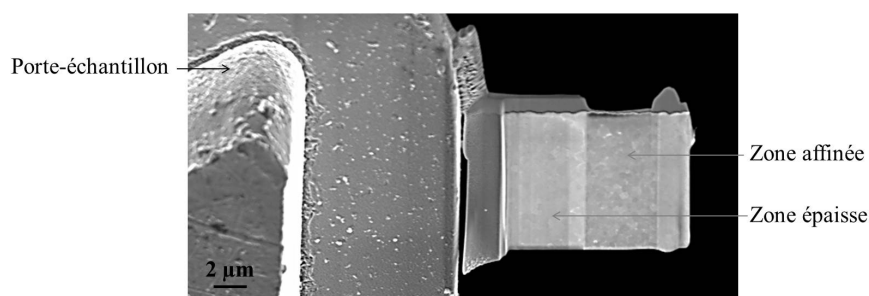


Figure 107: Echantillon de zircone affiné par FIB et fixé au porte-échantillon

L'observation MET utilise également un faisceau d'électrons qui entre en collision avec l'échantillon, interagit avec lui, et selon sa nature conduit à la formation d'une image contrastée dans un plan précis. Si on place le détecteur dans ce plan, l'image peut être récupérée. Le schéma de fonctionnement est précisé Figure 108 (a).

Le microscope électronique à balayage en transmission (MEBT) est un autre mode d'utilisation qui permet de récupérer une image formée point par point en phase avec le balayage de l'échantillon (Figure 108 (b)). Plusieurs types d'observations sont possibles selon si on utilise le faisceau transmis, diffracté ou diffusé à grands angles (HAADF pour *High Angle Annular Dark Field*). Des analyses chimiques peuvent également être réalisées par EDX.

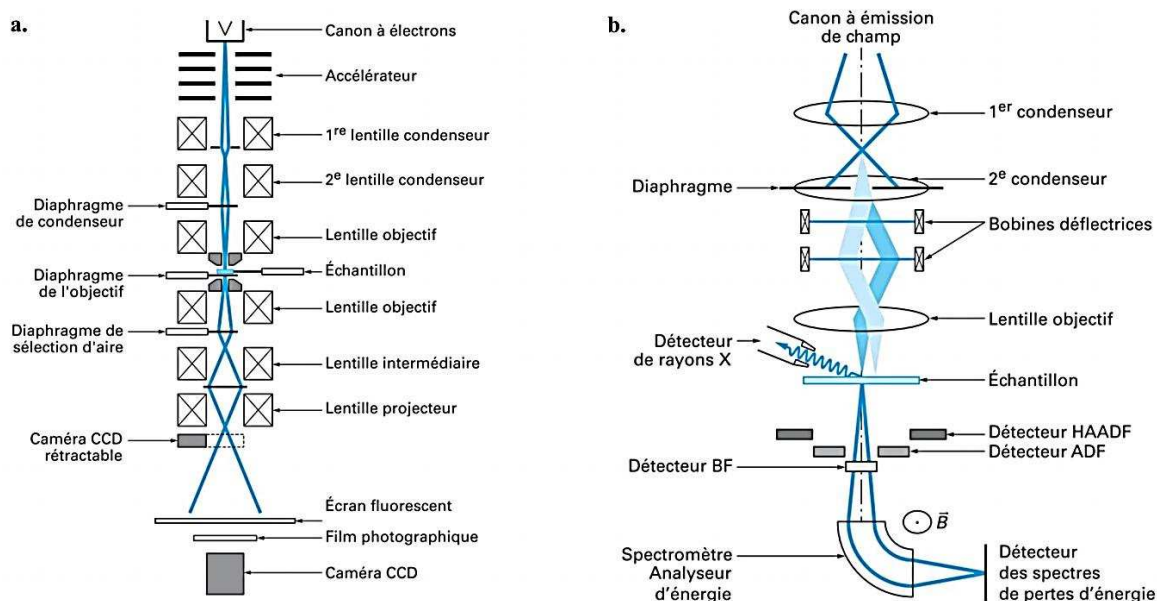


Figure 108: Schémas (a) d'un MET et (b) d'un MEBT [166]

Les caractérisations MET ont été réalisées sur le MET FEI Tecnai Osiris grâce à deux modes d'utilisation. Le premier (MET, 200 kV) permet de visualiser de manière très contractée des grains. Un usage en haute résolution (HRTEM) permet de distinguer les plans cristallins et d'obtenir des figures de diffraction. Avec le second mode (MEBT- détecteur HAADF, 200 kV), le contraste entre les grains est moins important et certains détails, comme les fissures, sont plus visibles. C'est avec ce mode qu'est réalisée l'analyse EDX.

Les espèces chimiques sont semi-quantifiées grâce au logiciel Esprit (Brücker) et à l'équation de Cliff-Lorimer. Les facteurs k utilisés sont calculés à partir de données théoriques par le logiciel Esprit. La quantité d'oxygène est fixée arbitrairement à 66,67% (valeur classique de la zircone yttrée), ce qui permet de calculer l'épaisseur de la lame observée ainsi que les autres quantités de matière.

E. Spectrométrie UV-Vis-PIR

Les propriétés optiques des échantillons de zircone ont été mesurées grâce au spectromètre Lambda-950 (Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, Etats-Unis). Le domaine spectral couvert s'étend de 250 à 2000 nm grâce à l'utilisation de deux lampes. Pour les mesures de transmittance totale et de réflectance, une sphère d'intégration est utilisée.

Ce type de mesure permet de distinguer les longueurs d'ondes qui sont absorbées, celles qui sont réfléchies et celles qui sont transmises par l'échantillon.

L'intensité de la lumière qui traverse un matériau par rapport à l'intensité de la lumière incidente constitue la transmittance totale. Celle-ci est composée de la transmittance spéculaire (composante directe) et de la transmittance diffuse.

F. Test d'herméticité

L'herméticité des demi-boîtiers obtenus est testée grâce à un test Hélium, réalisé avec le détecteur ASM 142 de chez ADIXEN (Alcatel, France), par une méthode de reniflage. La sensibilité de l'appareil à l'hélium est évaluée par le fabricant à 10^{-11} mbar.L.s⁻¹.

Des essais préliminaires ont été réalisés sur des feuilles de zircone pleine et de TA6V, avec succès. Des taux de l'ordre de $L_{\text{He}} = 1,5\text{-}2,5 \cdot 10^{-10}$ mbar.L.s⁻¹ ont été détectés pour chacun des matériaux.

Les boîtiers complets (soudés) ont quant à eux été testés par Laser Rhône Alpes, par une méthode de ressuage.

Bibliographie

- [1] I. Global Industry Analyst, “Neurostimulation: A Global Strategic Business Report,” 2012.
- [2] A.-C. D. Salter, S. D. Bagg, J. L. Creasy, C. Romano, D. Romano, F. J. R. Richmond, and G. E. Loeb, “First Clinical Experience with BION Implants for Therapeutic Electrical Stimulation,” *Neuromodulation*, vol. 7, no. 1, pp. 38–47, Jan. 2004.
- [3] J. Singh, R. A. Peck, and G. E. Loeb, “Development of Bion Technology for functional electrical stimulation: Hermetic packaging,” *IEEE*, pp. 1313–1316, 2001.
- [4] G. Jiang, “Development of ceramic-to-metal package for BION microstimulator,” University of Southern California, 2005.
- [5] J. E. Kast, R. D. Robinson, R. S. Roles, and B. Q. Li, “Housing for implantable medical device,” 2008.
- [6] St Jude Medical, “Leadless Pacing,” 2013. [Online]. Available: <http://sjm.com/leadlesspacing/intl>.
- [7] E. Lee, E. Matei, J. Gord, P. Hess, P. Nercessian, H. Stover, and T. Li, “A Biomedical Implantable FES Battery-Powered,” no. December, pp. 2583–2596, 2009.
- [8] K. Murakawa, M. Kobayashi, O. Nakamura, and S. Kawata, “A wireless near-infrared energy system for medical implants: A less invasive method for supplying light power to implant devices,” *IEEE Eng. Med. Biol.*, pp. 70–72, 1999.
- [9] Y.-K. Song, D. A. Borton, S. Park, W. R. Patterson, C. W. Bull, F. Laiwalla, J. Mislow, J. D. Simeral, J. P. Donoghue, and A. V. Nurmikko, “Active microelectronic neurosensor arrays for implantable brain communication interfaces,” *IEEE Trans. neural Syst. Rehabil. Eng.*, vol. 17, no. 4, pp. 339–345, 2009.
- [10] M. Deterre, “Toward an energy harvester for leadless pacemakers,” 2013.
- [11] C. Pan, Y. Fang, H. Wu, M. Ahmad, Z. Luo, Q. Li, J. Xie, X. Yan, L. Wu, Z. L. Wang, and J. Zhu, “Generating electricity from biofluid with a nanowire-based biofuel cell for self-powered nanodevices,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 47, pp. 5388–92, Dec. 2010.
- [12] S. Cooper, “NanoEngineered Thermoelectric Power Generation for Environmental and Human Implantable power Sources,” University of Sydney, 2010.
- [13] M. Inc., “Deep Brain Stimulation for Movement Disorders - Products and Procedures,” 2015. [Online]. Available: <http://professional.medtronic.com/pt/neuro/dbs-md/prod>.

- [14] St Jude Medical, “Brio Rechargeable IPG,” 2009. [Online]. Available: <http://professional-intl.sjm.com/professional/products/neuro/dbs/ipgs/brio-rechargeable-ipg>.
- [15] Medtronic, “Document descriptif - Activa RC Model 37612,” 2008.
- [16] D. T. M. Chan, X. L. Zhu, J. H. M. Yeung, V. C. T. Mok, E. Wong, C. Lau, R. Wong, C. Lau, and W. S. Poon, “Complications of deep brain stimulation: a collective review,” *Asian J. Surg.*, vol. 32, no. 4, pp. 258–63, Oct. 2009.
- [17] A. Moctezuma and J. Tu, “An Overview of Cochlear Implant Systems,” pp. 1–20, 2000.
- [18] F. Seigneur, “Encapsulation hermétique pour systèmes hydro- et thermo-sensibles,” *Thèse EPFL*, 2009.
- [19] G. Jiang and D. D. Zhou, *Technology advances and challenges in hermetic packaging for implantable medical devices*. New York, NY: Springer New York, 2010.
- [20] S. Costello, M. P. Y. Desmulliez, and S. Mccracken, “Review of Test Methods Used for the Measurement of Hermeticity in Packages Containing Small Cavities,” *IEEE Trans. Components, Packag. Manuf. Technol.*, vol. 2, no. March, pp. 430–438, 2012.
- [21] D. Lellouchi, J. Dhennin, X. Lafontan, D. Veyrie, J.-F. Le Neal, and F. Pressecq, “A new method for the hermeticity testing of wafer-level packaging,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 20, no. 2, p. 025031, Feb. 2010.
- [22] Y. Gamot, “Méthodologie Hélium,” *Coffrend*, 2008.
- [23] F. Gueissaz, “Ultra low leak detection method for MEMs devices,” pp. 524–527, 2005.
- [24] F. Gueissaz and J.-P. Randin, “Procédé de contrôle de l’herméticité d’une cavité close d’un composant micrométrique, et composant micrométrique pour sa mise en oeuvre,” 2011.
- [25] J. Chevalier and L. Gremillard, “Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 7, pp. 1245–1255, Apr. 2009.
- [26] S. Agathopoulos, S. Pina, and R. N. Correia, “A review of recent investigations on zirconia joining for biomedical applications,” *Adv. Join. Ceram.*, 2003.
- [27] I. C. Clarke, M. Manaka, D. D. Green, P. Williams, G. Pezzotti, Y.-H. Kim, M. Riez, N. Sugano, L. Sedel, C. Delauney, B. B. Nissan, T. Donaldson, and G. A. Gustafson, “Current status of zirconia used in total hip implants,” *J. Bone Jt. Surg.*, vol. 85, no. 4, pp. 73–84, 2003.
- [28] B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, and J. E. Lemons, *Biomaterials Science*. Elsevier, 2004.

- [29] C. Leyens and M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH. 2003.
- [30] H. Zitter and H. Plenk Jr., “The electrochemical behavior of metallic implant materials as an indicator of their biocompatibility,” *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 21, no. 7, pp. 881–896, 1987.
- [31] E. K. Chan, B. Sorg, D. Protsenko, M. O. Neil, M. Motamedi, and A. J. Welch, “Effect of compression on soft tissue optical properties,” *IEEE J. Sel. Top. quantum Electron.*, vol. 2, no. 4, pp. 943–950, 1996.
- [32] R. Campagnolo and D. Kroiss, “Vers l’autonomie énergétique des dispositifs médicaux implantables,” in *Micro et nanosystèmes autonomes en énergie*, 2012, pp. 49–86.
- [33] R. N. Correia and J. V. Emiliano, “Microstructure of diffusional zirconia – titanium and zirconia – (Ti-6 wt% Al-4 wt% V) alloy joints,” *J. Mater. Sci.*, vol. 33, pp. 215–221, 1998.
- [34] L. Gremillard, “Biocéramiques : Des monolithes aux composites, Habilitation à Diriger des Recherches,” 2009.
- [35] L. Jordan and P. Rocher, “Les alliages Nickel-Titane (NiTi),” 2009.
- [36] D. Bois and A. Rouxel, “Elaboration et Evaluation d’une loi de comportement basée sur l’évolution de la microstructure,” *J. Phys.*, vol. 1, pp. 795–802, 1991.
- [37] A. Lashtabeg, J. Canales-Vazquez, J. T. S. Irvine, and J. L. Bradley, “Structure, Conductivity, and Thermal Expansion Studies of Redox Stable Rutile Niobium Chromium Titanates in Oxidizing and Reducing Conditions,” *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 15, pp. 3549–3561, Aug. 2009.
- [38] J. Chevalier, P. Taddei, L. Gremillard, S. Deville, G. Fantozzi, J. F. Bartolomé, C. Pecharroman, J. S. Moya, L. A. Diaz, R. Torrecillas, and S. Affatato, “Reliability assessment in advanced nanocomposite materials for orthopaedic applications,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 4, no. 3, pp. 303–14, Apr. 2011.
- [39] C. Piconi and G. Maccauro, “Zirconia as a ceramic biomaterial,” *Biomaterials*, vol. 20, no. 1, pp. 1–25, Jan. 1999.
- [40] “Volume 3 - Alloy Phase Diagrams,” in *ASM Metals Handbook*, 1993.
- [41] S. Perraud, F. Emieux, N. Karst, and C. Le Coadou, “Boitier hermétique, en particulier pour l’encapsulation d’un dispositif médical implantable - WO 2014/090937 A1,” 2012.
- [42] R. O. A. Souza, L. F. Valandro, R. M. Melo, J. P. B. Machado, M. A. Bottino, and M. Ozcan, “Air-particle abrasion on zirconia ceramic using different protocols: Effects on

- pbiaxial flexural strength after cyclic loading, phase transformation and surface topography,”
- J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*
- , vol. 26, pp. 155–63, Oct. 2013.
- [43] J. R. Kelly and I. Denry, “Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview,” *Dent. Mater.*, vol. 24, no. 3, pp. 289–98, Mar. 2008.
 - [44] G. Guénin, “Alliages à mémoire de forme,” in *Techniques de l’Ingénieur*, 1986, pp. 1–11.
 - [45] K. Chastaing, “Etude d’alliages à mémoire de forme base Ru pour applications hautes températures,” Université Pierre et Marie Curie, 2007.
 - [46] M. Cohen, G. B. Olson, and P. C. Clapp, “On the classification of displacive phase transformations,” in *Proceedings of the International Conference On Martensitic Transformation*, 1979.
 - [47] J. Chevalier, L. Gremillard, and S. Deville, “Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 37, no. 1, pp. 1–32, Aug. 2007.
 - [48] R. C. Pullar, M. D. Taylor, and A. K. Bhattacharya, “The manufacture of partially-stabilised and fully-stabilised zirconia fibres blow spun from an alkoxide derived aqueous sol-gel precursor,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 21, pp. 19–27, 2001.
 - [49] I. Denry and J. R. Kelly, “State of the art of zirconia for dental applications,” *Dent. Mater.*, vol. 24, no. 3, pp. 299–307, Mar. 2008.
 - [50] T. Sato, S. Ohtaki, and M. Shimada, “Transformation of yttria partially stabilized zirconia by low temperature annealing in air,” *J. Mater. Sci.*, vol. 20, no. 4, pp. 1466–1470, Apr. 1985.
 - [51] I. Nettleship and R. Stevens, “Tetragonal Zirconia polycrystal (TZP) - A Review,” *Int. J. High Technol. Ceram.*, vol. 3, pp. 1–32, 1987.
 - [52] M. W. Pitcher, S. V. Ushakov, A. Navrotsky, B. F. Woodfield, G. Li, J. Boerio-Goates, and B. M. Tissue, “Energy Crossovers in Nanocrystalline Zirconia,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, no. 1, pp. 160–167, Dec. 2004.
 - [53] G. Baldinozzi, D. Simeone, D. Gosset, and M. Dutheil, “Neutron Diffraction Study of the Size-Induced Tetragonal to Monoclinic Phase Transition in Zirconia Nanocrystals,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, no. 21, p. 216103, May 2003.
 - [54] G. Dan, “Elaboration et caractérisation de micro- et nano-composites alumine-zircone pour application orthopédique,” 2006.
 - [55] M. Hirano and H. Inada, “Hydrothermal stability of yttria- and ceria-doped tetragonal zirconia-alumina composites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 26, pp. 5047–5052, 1991.

- [56] J. F. Shackelford and R. H. Doremus, *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing*, Springer. 2008.
- [57] Goodfellow, “Propriétés du verre SiO₂ 96.” [Online]. Available: <http://www.goodfellow.com/F/Silice.html>.
- [58] S. Testu, S. Etienne, and J.-M. Ricard, “Renforcement mécanique du verre par trempe thermique.”
- [59] A. Bravo-Leon, Y. Morikawa, M. Kawahara, and M. J. Mayo, “Fracture toughness of nanocrystalline tetragonal zirconia with low yttria content,” *Acta Mater.*, vol. 50, no. 18, pp. 4555–4562, Oct. 2002.
- [60] T. Sakuma, Y.-I. Yoshizawa, and H. Suto, “The modulated structure formed by isothermal ageing in ZrO₂-5 . 2 mol % Y₂O₃ alloy,” *J. Mater. Sci.*, vol. 20, pp. 1085–1092, 1985.
- [61] J. Uribe, “Analyse multi-échelle de la durabilité des biocéramiques pour prothèses de hanche . Etude in vitro et ex vivo,” Mines de Saint-Etienne, 2012.
- [62] S. Deville, J. Chevalier, and L. Gremillard, “Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivity of biomedical grade zirconia,” *Biomaterials*, vol. 27, no. 10, pp. 2186–92, Apr. 2006.
- [63] J. Y. Paek, I. Chang, J. H. Park, S. Ji, and S. W. Cha, “A study on properties of yttrium-stabilized zirconia thin films fabricated by different deposition techniques,” *Renew. Energy*, vol. 65, pp. 202–206, May 2014.
- [64] J. Park, *Bioceramics: properties, characterizations, and applications*, Springer. New York, NY, 2008.
- [65] A. Afzal, “Implantable zirconia bioceramics for bone repair and replacement: A chronological review,” *Mater. Express*, vol. 4, no. 1, pp. 1–12, Feb. 2014.
- [66] NF EN ISO 13356, “Implants chirurgicaux - Produits céramiques à base de zircone tétragonal stabilisé à l’oxyde d'yttrium (Y-TZP).”
- [67] S. Deville, L. Gremillard, J. Chevalier, and G. Fantozzi, “A critical comparison of methods for the determination of the aging sensitivity in biomedical grade yttria-stabilized zirconia,” *J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater.*, vol. 72, no. 2, pp. 239–45, Feb. 2005.
- [68] K. Kobayashi, H. Kuwajima, and T. Masaki, “Phase change and mechanical properties of ZrO₂-Y₂O₃ solid electrolytes after ageing,” *Sol. State Ionics*, 1981.
- [69] A. Reyes-Rojas, E. Torres-Moye, O. Solís-Canto, A. Aguilar-Elguézabal, and M. H. Bocanegra-Bernal, “X-ray diffraction and atomic force microscopy study in aged zirconia-

- toughened alumina composite with dispersion of m-ZrO₂ nanoparticles,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 35, no. 2012, pp. 270–278, Nov. 2012.
- [70] M. Keuper, C. Berthold, and K. G. Nickel, “Long-time aging in 3 mol.% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals at human body temperature,” *Acta Biomater.*, vol. 10, no. 2, pp. 951–9, Feb. 2014.
- [71] M. Cattani-Lorente, S. S. Scherrer, P. Ammann, M. Jobin, and H. W. A. Wiskott, “Low temperature degradation of a Y-TZP dental ceramic,” *Acta Biomater.*, vol. 7, no. 2, pp. 858–65, Feb. 2011.
- [72] J. A. Muñoz-Tabares, E. Jiménez-Piqué, and M. Anglada, “Subsurface evaluation of hydrothermal degradation of zirconia,” *Acta Mater.*, vol. 59, no. 2, pp. 473–484, Jan. 2011.
- [73] E. Jiménez-Piqué, A. Ramos, J. A. Muñoz-Tabares, A. Hatton, F. Soldera, F. Mücklich, and M. Anglada, “Focused ion beam tomography of zirconia degraded under hydrothermal conditions,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 10, pp. 2129–2136, Aug. 2012.
- [74] J. Chevalier, L. Gremillard, A. V. Virkar, and D. R. Clarke, “The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 9, pp. 1901–1920, Sep. 2009.
- [75] L. Gremillard, L. Martin, L. Zych, E. Crosnier, J. Chevalier, A. Charbouillot, P. Sainsot, J. Espinouse, and J.-L. Aurelle, “Combining ageing and wear to assess the durability of zirconia-based ceramic heads for total hip arthroplasty,” *Acta Biomater.*, vol. 9, no. 7, pp. 7545–55, Jul. 2013.
- [76] L. Gremillard, S. Grandjean, and J. Chevalier, “A new method to measure monoclinic depth profile in zirconia-based ceramics from X-ray diffraction data,” *Int. J. Mat. Res.*, vol. 101, pp. 88–94, 2013.
- [77] J. Chevalier, B. Cales, and J. M. Drouin, “Low-Temperature Aging of Y-TZP Ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, pp. 2150–2154, 1999.
- [78] T. Sato and M. Shimada, “Control of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation of yttria partially stabilized zirconia in hot water,” *J. Mater. Sci.*, vol. 20, pp. 3988–3992, 1985.
- [79] H. Tsubakino, “Isothermal Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transformation in a Zirconia–Yttria System,” *Mater. Trans.*, vol. 46, no. 7, pp. 1443–1451, 2005.
- [80] T. Douillard, J. Chevalier, A. Descamps-Mandine, I. Warner, Y. Galais, P. Whitaker, J. J. Wu, and Q. Q. Wang, “Comparative ageing behaviour of commercial, unworn and worn 3Y-TZP and zirconia-toughened alumina hip joint heads,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 8, pp. 1529–1540, Jul. 2012.

-
- [81] M. Keuper, K. Eder, C. Berthold, and K. G. Nickel, "Direct evidence for continuous linear kinetics in the low-temperature degradation of Y-TZP," *Acta Biomater.*, vol. 9, no. 1, pp. 4826–35, Jan. 2013.
- [82] F. Lange, G. Dunlop, and B. Davis, "Degradation During Aging of Transformation-Toughened ZrO₂-Y₂O₃ Materials at 250°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 69, pp. 237–40, 1986.
- [83] M. Kilo, M. a. Taylor, C. Argirusis, G. Borchardt, B. Lesage, S. Weber, S. Scherrer, H. Scherrer, M. Schroeder, and M. Martin, "Cation self-diffusion of 44 Ca, 88 Y, and 96 Zr in single-crystalline calcia- and yttria-doped zirconia," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 12, pp. 7547–52, 2003.
- [84] Y. S. Kim, C. H. Jung, and J. Y. Park, "Low temperature degradation of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals under aqueous solutions," *J. Nucl. Mater.*, vol. 209, pp. 326–331, 1994.
- [85] H. Schubert and F. Frey, "Stability of Y-TZP during hydrothermal treatment: neutron experiments and stability considerations," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, no. 9, pp. 1597–1602, Jun. 2005.
- [86] S. Ubenthiran, S. Ramesh, C. Y. Tan, and W. D. Teng, "Oxygen Vacancy Comparisons for 3Y-TZP Sintered in Air and Argon Gas Atmosphere," *Appl. Mech. Mater.*, vol. 372, pp. 173–176, 2013.
- [87] X. Guo, "Property degradation of tetragonal zirconia induced by low-temperature defect reaction with water molecules," *Chem. Mater.*, vol. 109, no. 2, pp. 3988–3994, 2004.
- [88] X. Lu, K. Liang, S. Gu, Y. Zheng, and H. Fang, "Effect of oxygen vacancies on transformation of zirconia at low temperatures," *J. Mater. Sci.*, vol. 32, pp. 6653–56, 1997.
- [89] S. Fabris, A. T. Paxton, and M. W. Finnis, "A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only," *Acta Mater.*, vol. 50, pp. 5171–5178, 2002.
- [90] P. Kountouros and G. Petzow, "Defect Chemistry, Phase Stability and Properties of Zirconia Polycrystals," in *Science and Technology of Zirconia V*, Technomic, S. P. S. Badwal, M. J. Bannister, and R. H. J. Hannink, Eds. 1993, p. 30.
- [91] BI 108 Organ Replacement, "Saint Gobain Desmarquest Hip Implant Recall," http://biomed.brown.edu/Courses/BI108/BI108_2007_Groups/group05/pages/saint_gobain_desmarquest.html, 2007. .
- [92] J. L. Masonis, R. B. Bourne, M. D. Ries, R. W. McCalden, A. Salehi, and D. C. Kelman, "Zirconia femoral head fractures," *J. Arthroplasty*, vol. 19, no. 7, pp. 898–905, Oct. 2004.

-
- [93] S. Wada and K. Yokoyama, "Differences in the Tetragonal to Monoclinic Phase Transformation Rate in Hot Water of 3 mol % Y₂O₃-ZrO₂ Ceramics under Different Surface Conditions," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 107, no. 1, pp. 92–95, 1999.
- [94] C. Wulfman, N. Djaker, M. Sadoun, and M. Lamy de la Chapelle, "3Y-TZP In-Depth Phase Transformation by Raman Spectroscopy: A Comparison of Three Methods," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 7, pp. 2233–2240, Jul. 2014.
- [95] M. Daroonparvar, M. Azizi, M. Yajid, M. Y. Noordin, and M. S. Hussain, "The Role of Nanostructured Al₂O₃ Layer in Reduction of Hot Corrosion Products in Normal YSZ Layer," *J. Nanomater.*, vol. 2013, 2013.
- [96] R. Matero, M. Ritala, M. Leskela, T. Salo, J. Aromaa, and O. Forsen, "Atomic layer deposited thin films for corrosion protection," *J. Phys. IV*, vol. 9, pp. 493–499, 1999.
- [97] G. Balakrishnan, T. N. Sairam, V. R. Reddy, P. Kuppasami, and J. Il Song, "Microstructure and optical properties of Al₂O₃/ZrO₂ nano multilayer thin films prepared by pulsed laser deposition," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 140, no. 1, pp. 60–65, Jun. 2013.
- [98] Y.-H. Koh, Y.-M. Kong, S. Kim, and H.-E. Kim, "Improved Low-Temperature Environmental Degradation of Yttria-Stabilized tetragonal Zirconia Polycrystals by Surface Encapsulation," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 6, pp. 1456–1458, 1999.
- [99] A. Hogg, T. Aellen, S. Uhl, B. Graf, H. Keppner, Y. Tardy, and J. Burger, "Ultra-thin layer packaging for implantable electronic devices," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 23, no. 7, p. 075001, Jul. 2013.
- [100] S. F. Cogan, "Biomedical device with a protective overlayer - US005755759A," 1998.
- [101] J. M. Morales Herrera, J.-C. Souriau, D. Ratel, F. Berger, and G. Simon, "Biophysicochemical Evaluation of Passivation Layers for the Packaging of Silicon Microsystems in Medical Devices," *non Publ.*, 2014.
- [102] M. Matsuzawa, M. Abe, S. Horibe, and J. Sakai, "The effect of reduction on the mechanical properties of CeO₂ doped tetragonal zirconia ceramics," *Acta Mater.*, vol. 52, no. 6, pp. 1675–1682, Apr. 2004.
- [103] A. E. Hughes, H. St John, P. Kountouros, and H. Schubert, "Moisture Sensitive Degradation in TiO₂-Y₂O₃-ZrO₂," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 15, pp. 1125–1134, 1995.
- [104] H. Hasegawa and M. Ozawa, "Strengthening Mechanism of Ceria Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals by Heat Treatment in Reducing Atmosphere," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 11, no. 4, pp. 252–256, 2003.
- [105] M. A. Borik, V. T. Bublik, A. V. Kulebyakin, E. E. Lomonova, F. O. Milovich, V. A. Myzina, V. V. Osiko, and N. Y. Tabachkova, "Phase composition, structure and

- mechanical properties of PSZ (partially stabilized zirconia) crystals as a function of stabilizing impurity content,” *J. Alloys Compd.*, vol. 586, pp. S231–S235, Feb. 2014.
- [106] V. Debout, “Contribution à l’Etude des Propriétés Optiques de Dépôts Plasma de Zircone Yttrée : Influences de leurs Caractéristiques Microstructurales et Physico-chimiques, Thèse,” Université de Limoges, 2007.
- [107] X. Boidin, “Contribution à l’étude expérimentale et numérique à l’échelle de la microstructure de l’écaillage d’un alliage de titane, Thèse,” 2005.
- [108] M. Dronet, “Interêt et apport du titane en prothèse fixée, Thèse,” Université de Nantes, 2008.
- [109] A. K. Swarnakar, O. Van der Biest, and B. Baufeld, “Thermal expansion and lattice parameters of shaped metal deposited Ti–6Al–4V,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 6, pp. 2723–2728, Feb. 2011.
- [110] J. W. Elmer, T. a. Palmer, S. S. Babu, and E. D. Specht, “In situ observations of lattice expansion and transformation rates of α and β phases in Ti–6Al–4V,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 391, no. 1–2, pp. 104–113, Jan. 2005.
- [111] S. Malinov, W. Sha, Z. Guo, C. C. Tang, and A. E. Long, “Synchrotron X-ray diffraction study of the phase transformations in titanium alloys,” *Mater. Charact.*, vol. 48, no. 4, pp. 279–295, Jun. 2002.
- [112] D. David, E. A. Garcia, X. Lucas, and G. Beranger, “Etude de la diffusion de l’oxygène dans le titane alpha oxydé entre 700°C et 950°C,” *J. Less-Common Met.*, vol. 65, pp. 51–69, 1979.
- [113] N. Eustathopoulos, M. G. Nicholas, and B. Drevet, *Wettability at high temperatures*, Pergamon. 1999.
- [114] L. Espié, B. Drevet, and N. Eustathopoulos, “Experimental Study of the Influence of Interfacial Energies and Reactivity on Wetting in Metal/Oxide Systems,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 25A, no. March, pp. 599–605, 1994.
- [115] G. Elssner and G. Petzow, “Review Metal/Ceramic Joining,” *ISU Int.*, vol. 30, no. 12, pp. 1011–1032, 1990.
- [116] Y. H. Chai, W. P. Weng, and T. H. Chuang, “Relationship Between Wettability and Interfacial Reaction for Sn10Ag4Ti on Al2O3 and SiC Substrates,” *Ceram. Int.*, vol. 24, pp. 273–279, 1998.
- [117] D. Sciti, A. Bellosi, and L. Esposito, “Bonding of zirconia to super alloy with the active brazing technique,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, no. 1, pp. 45–52, Jan. 2001.

- [118] J. S. Pimenta, A. J. A. Buschinelli, R. do Nascimento, A. E. Martinelli, and J. Rimmel, "Brazing of Metals to Zirconia Mechanically Metallized with Titanium," *J. Braz. Soc. Mech. Sci. Eng.*, vol. XXXII, no. 4, pp. 468–474, 2010.
- [119] A. E. Martinelli, R. M. Nascimento, T. E. de Andrade, A. J. A. Buschinelli, J. C. L. B. S. Pereira, S. M. Gross, and U. Reisinger, "Wetting oxide and non-oxide ceramics with active metals," *Mater. Sci. Forum*, vol. 730–732, pp. 164–169, 2013.
- [120] A. Brusson and M. Gerl, "Diffusion d'impuretés dans le cuivre et l'étain liquides," *J. Phys.*, pp. 533–542, 1980.
- [121] P. Guiraldeng, "Diffusion dans les métaux," *Tech. l'Ingénieur*, pp. 1–40, 1994.
- [122] I. D. Choi, D. K. Matlock, and D. L. Olson, "An analysis of diffusion-induced porosity in Cu-Ni laminate composites," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 124, no. 2, pp. L15–L18, Apr. 1990.
- [123] L. Deillon, "Soudure par interdiffusion dans les systèmes Au-In et In-Ni : application à des composants microélectroniques, Thèse," Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2012.
- [124] S.-H. Wei and C.-C. Lin, "Phase transformation and microstructural development of zirconia/stainless steel bonded with Ti/Ni/Ti interlayer for the potential application in solid oxide fuel cell," *J. Mater. Res.*, vol. 29, no. 8, pp. 923–934, 2014.
- [125] Y. Liu, J. Hu, Y. Zhang, Z. Guo, and Y. Yang, "Joining of Zirconia and Ti-6Al-4V Using a Ti-based Amorphous Filler," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 7, pp. 653–658, Jan. 2011.
- [126] M. L. Santella and J. J. Pak, "Brazing Titanium-Vapor-Coated Zirconia," *Weld. Res. Suppl.*, vol. 04, pp. 165–172, 1993.
- [127] S. Agathopoulos, R. N. Correia, E. Joanni, and J. R. A. Fernandes, "Interactions at zirconia-Au-Ti interfaces at high temperatures," *Key Eng. Mater.*, vol. 206–213, pp. 487–490, 2002.
- [128] W. B. Hanson, K. I. Ironside, and J. A. Fernie, "Active metal brazing of zirconia," *Acta Mater.*, vol. 48, no. 18–19, pp. 4673–4676, Dec. 2000.
- [129] B. J. Lasater, "Methods for hermetically sealing ceramic to metallic surfaces and assemblies incorporating such seal - US 6 221 513 B1," 2001.
- [130] K. E. Fey and G. Jiang, "Application and manufacturing method for a ceramic to metal seal - US6 521 350 B2," 2003.
- [131] G. Jiang, D. Mishler, R. Davis, J. P. Mobley, and J. H. Schulman, "Zirconia to Ti-6Al-4V braze joint for implantable biomedical device," *J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater.*, vol. 72, no. 2, pp. 316–21, Feb. 2005.

- [132] S. Kujala, J. Ryhänen, A. Danilov, and J. Tuukkanen, "Effect of porosity on the osteointegration and bone ingrowth of a weight-bearing nickel–titanium bone graft substitute," *Biomaterials*, vol. 24, no. 25, pp. 4691–4697, Nov. 2003.
- [133] J. Laeng, Z. Xiu, X. Xu, X. Sun, H. Ru, and Y. Liu, "Phase formation of Ni–Ti via solid state reaction," *Phys. Scr.*, vol. T129, pp. 250–254, Dec. 2007.
- [134] B. Li, L. Rong, and Y. Li, "Porous NiTi alloy prepared from elemental powder sintering," *J. Mater. Res.*, vol. 13, no. 10, pp. 2847–2851, 1998.
- [135] D. Bogdanski, M. Köller, D. Müller, G. Muhr, M. Bram, H. P. Buchkremer, D. Stöver, J. Choi, and M. Epple, "Easy assessment of the biocompatibility of Ni–Ti alloys by in vitro cell culture experiments on a functionally graded Ni–NiTi–Ti material," *Biomaterials*, vol. 23, no. 23, pp. 4549–55, Dec. 2002.
- [136] M. Maaza, C. Sella, J. P. Ambroise, M. Kaabouchi, M. Miloche, F. Wehling, and M. Groos, "Determination of Diffusion Coefficient D and Activation Energy Qa of Nickel into Titanium in Ni–Ti Multilayers by Grazing-Angle Neutron Reflectometry," *J. Appl. Cryst.*, vol. 26, pp. 334–342, 1993.
- [137] V. I. Dybkov, "Interfacial Interaction and Diffusion in Binary Systems," *Defect Diffus. Forum*, vol. 263, no. 3, pp. 75–80, 2007.
- [138] G. F. Bastin and G. D. Rieck, "Diffusion in the Titanium-Nickel System : I . Occurrence and Growth of the Various Intermetallic Compounds," *Metall. Trans.*, vol. 5, pp. 1817–1826, 1974.
- [139] J. E. Garay, U. Anselmi-Tamburini, and Z. a. Munir, "Enhanced growth of intermetallic phases in the Ni–Ti system by current effects," *Acta Mater.*, vol. 51, no. 15, pp. 4487–4495, Sep. 2003.
- [140] "Volume 13 - Corrosion," in *ASM Metals Handbook*, 1993.
- [141] J. S. Pimenta, A. J. A. Buschinelli, R. M. do Nascimento, A. E. Martinelli, and J. Rimmel, "Joining of zirconia mechanically metallized with titanium," *Ceramica*, vol. 56, pp. 212–221, 2010.
- [142] T. Torvund, Ø. Grong, O. M. Akselsen, and J. H. Ulvensøen, "A Model for Coupled Growth of Reaction Layers in Reactive Brazing of ZrO₂-Toughened Al₂O₃," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 27A, pp. 3630–3638, 1996.
- [143] C. Kuphasuk, Y. Oshida, C. J. Andres, T. Suteera, M. T. Barco, and D. T. Brown, "Electrochemical corrosion of titanium and titanium-based alloys," *J. Prosthetic Dent.*, vol. 85, no. 2, pp. 195–202, 2001.

- [144] R. A. Perez, H. Nakajima, and F. Dymont, "Diffusion in α -Ti and Zr," *Mater. Trans.*, vol. 44, no. 1, pp. 2–13, 2003.
- [145] C. Zhang, G. Qiao, and Z. Jin, "Active brazing of pure alumina to Kovar alloy based on the partial transient liquid phase (PTLP) technique with Ni – Ti interlayer," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, pp. 2181–2186, 2002.
- [146] ENrG Inc., "Site internet ENrG," <http://www.enrg-inc.com/>, 2015. .
- [147] J. Chevalier, S. Deville, E. Münch, R. Jullian, and F. Lair, "Critical effect of cubic phase on aging in 3mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis," *Biomaterials*, vol. 25, no. 24, pp. 5539–45, Nov. 2004.
- [148] C. J. Howard and E. H. Kisi, "Measurement of single-crystal elastic constants by neutron diffraction from polycrystals," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 32, pp. 624–633, 1999.
- [149] H. Tsubakino, Y. Kuroda, and M. Niibe, "Surface Relief Associated with Isothermal Martensite in Zirconia-3-mol%-Yttria Ceramics Observed By Atomic Force Microscopy," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, pp. 2921–2923, 1999.
- [150] L. Gremillard, J. Chevalier, T. Epicier, S. Deville, and G. Fantozzi, "Modeling the aging kinetics of zirconia ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 13, pp. 3483–3489, Oct. 2004.
- [151] J. Chevalier, J. Loh, L. Gremillard, S. Meille, and E. Adolfson, "Low-temperature degradation in zirconia with a porous surface," *Acta Biomater.*, vol. 7, no. 7, pp. 2986–93, Jul. 2011.
- [152] S. Deville, J. Chevalier, and L. Gremillard, "Atomic force microscopy study of the tetragonal to monoclinic transformation behavior of silica doped yttria-stabilized zirconia," *J. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 14, pp. 3821–3823, Jul. 2005.
- [153] C. Le Coadou, N. Karst, F. Emieux, O. Sicardy, a. Montani, G. Bernard-Granger, J. Chevalier, L. Gremillard, and J.-P. Simonato, "Assessment of ultrathin yttria-stabilized zirconia foils for biomedical applications," *J. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 18, pp. 6197–6207, Jun. 2015.
- [154] J. Li, L. Zhang, Q. Shen, and T. Hashida, "Degradation of yttria stabilized zirconia at 370 K under a low applied stress," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 297, no. 1–2, pp. 26–30, Jan. 2001.
- [155] M. Dehestani and E. Adolfsson, "Phase Stability and Mechanical Properties of Zirconia and Zirconia Composites," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 10, no. 1, pp. 129–141, Jan. 2013.

- [156] C. Piconi, W. Burger, H. G. Richter, A. Cittadini, G. Maccauro, V. Covacci, N. Bruzzese, G. A. Ricci, and E. Marmo, "Y-TZP ceramics for artificial joint replacements," *Biomaterials*, vol. 19, no. 16, pp. 1489–1494, Aug. 1998.
- [157] L. Borchers, M. Stiesch, F.-W. Bach, J.-C. Buhl, C. Hübsch, T. Kellner, P. Kohorst, and M. Jendras, "Influence of hydrothermal and mechanical conditions on the strength of zirconia," *Acta Biomater.*, vol. 6, no. 12, pp. 4547–52, Dec. 2010.
- [158] H. P. Papanagiotou, S. M. Morgano, R. A. Giordano, and R. Poher, "In vitro evaluation of low-temperature aging effects and finishing procedures on the flexural strength and structural stability of Y-TZP dental ceramics," *J. Prosthetic Dent.*, vol. 96, no. 3, pp. 154–164, 2006.
- [159] K. Shimizu, M. Oka, P. Kumar, Y. Kotoura, T. Yamamuro, K. Makinouchi, and T. Nakamura, "Time-dependent changes in the mechanical properties of zirconia ceramic," *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 27, no. 6, pp. 729–34, Jun. 1993.
- [160] J. M. H. Morales, J.-C. Souriau, D. Ratel, F. Berger, and G. Simon, "Biophysicochemical evaluation of passivation layers for the packaging of silicon microsystems in medical devices," *IEEE*, vol. Electronic, pp. 478–483, May 2014.
- [161] A. Paul, B. Vaidhyanathan, and J. G. P. Binner, "Hydrothermal Aging Behavior of Nanocrystalline Y-TZP Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 7, pp. 2146–2152, Jul. 2011.
- [162] A. Huntz, "Diffusion dans les couches d'oxyde en cours de croissance," *J. Phys. III*, vol. 5, no. 11, pp. 1729–1757, 1995.
- [163] G. F. Bastin and G. D. Rieck, "Diffusion in the Titanium-Nickel System : II . Calculations of Chemical and Intrinsic Diffusion Coefficients," *Metall. Trans.*, vol. 5, pp. 1827–31, 1974.
- [164] R. C. Garvie and P. S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 55, no. 6, 1972.
- [165] J. Ruste, "Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement," *Tech. l'Ingénieur*, vol. P 865v3, pp. 1–19, 2013.
- [166] M. Karlik and B. Jouffrey, "Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Microscope, échantillons et diffraction," *Tech. l'Ingénieur*, vol. M 4 134, pp. 1–16, 2008.
- [167] H. Warashina, S. Sakano, S. Kitamura, K.-I. Yamauchi, J. Yamaguchi, N. Ishiguro, and Y. Hasegawa, "Biological reaction to alumina, zirconia, titanium and polyethylene particles implanted onto murine calvaria," *Biomaterials*, vol. 24, no. 21, pp. 3655–3661, Sep. 2003.

Résumé

Les maladies neurodégénératives sont en forte progression dans nos sociétés, mais elles sont également mieux connues et mieux soignées. Par exemple, la stimulation cérébrale profonde est de nos jours utilisée pour lutter contre des maladies comme la maladie de Parkinson. Pour cela, un boîtier semblable à celui d'un pacemaker, placé sous la clavicule, est habituellement utilisé pour délivrer des impulsions électriques dans des zones spécifiques du cerveau grâce à des électrodes. Afin d'éviter certaines complications, un boîtier ultrafin a été imaginé. Il peut être placé directement au niveau du crâne, au plus proche de la zone à traiter. Les matériaux composant ce boîtier doivent présenter certaines caractéristiques. Nous avons choisi de travailler avec des feuilles de TA6V et de zircone yttrée et avons réalisé un assemblage hermétique par l'obtention d'une brasure fine en Ti_2Ni .

Les feuilles de zircone yttrée présentent des propriétés remarquables mais elles sont notoirement dégradées par un vieillissement hydrothermal. Une étude en vieillissement accéléré a été réalisée sur les feuilles de zircone telles que reçues mais également dans des conditions proches de l'utilisation. Le vieillissement mesuré est suffisamment limité pour envisager une utilisation *in vivo*, avec cependant une réserve concernant les zircons sous-stoechiométriques. Enfin, le profil de vieillissement et sa vitesse de progression ont pu être précisés.

L'assemblage TA6V-zircone a été réalisé par brasage réactif *in situ* via l'apport initial en nickel pur et la création d'un joint de brasage en Ti_2Ni . Le système TA6V-Ni- ZrO_2 met en jeu plusieurs phénomènes, que nous avons cherché à déconvoluer : diffusion (solide et liquide), formation et croissance d'intermétalliques et réactions d'oxydo-réduction. La croissance des intermétalliques à partir du couple TA6V-Ni a été particulièrement étudiée. Cela a permis de relier certains événements à la température et de préciser les vitesses de croissance du Ti_2Ni (selon son état physique). Grâce à l'ensemble des résultats, un procédé de brasage métal-céramique adapté aux matériaux ultrafins a été identifié et réalisé sur système avec succès.

Mots-clés : zircone, brasage, biocompatibilité, herméticité, diffusion

Abstract

Neurodegenerative diseases are increasingly present in our society but they are also better known and treated. For example, deep brain stimulation is nowadays used to treat diseases such as Parkinson disease. For this purpose, a pacemaker-like device localized in the infraclavicular region is commonly used to deliver electrical pulses in concerned area of the brain thanks to electrodes. In order to avoid some complications, an ultrathin housing was designed. It could be directly implanted under the scalp, close to the area to be treated. Materials of the housing have to display some features. TA6V, yttria-stabilized zirconia sheets[49], [65], [167] and a hermetic brazing with a Ti_2Ni joint were selected to develop this housing.

Yttria-stabilized zirconia sheets have remarkable properties but they undergo a degradation caused by hydrothermal aging. An accelerated aging study was done on pristine sheets but also under near-reality conditions. The observed aging is sufficiently limited to consider an *in vivo* application, subject to one reservation for the under-stoichiometric zirconia. Finally, the aging profile and the propagation rate were specified.

The TA6V-zirconia joining was obtained by an *in situ* reactive brazing, thanks to a filler metal in pure nickel and the formation of a Ti_2Ni joint. Several phenomena occur in the TA6V-Ni- ZrO_2 system, which were separately studied: (solid and liquid) diffusion, formation and growth of intermetallic compounds and redox reactions. The intermetallic compounds growth from the TA6V-Ni couple was studied in detail. Thanks to all of the results, a metal-ceramic brazing process for ultrathin materials was identified and successfully achieved on our system.

Keyword: zirconia, brazing, biocompatibility, hermeticity, diffusion